

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-059715

(43)Date of publication of application : 05.03.1996

(51)Int.Cl.

C08F 2/44  
 C08F 2/22  
 C09B 69/10  
 G01N 33/545  
 G03G 9/087  
 // C07D235/26

(21)Application number : 06-223954

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 26.08.1994

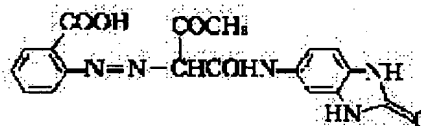
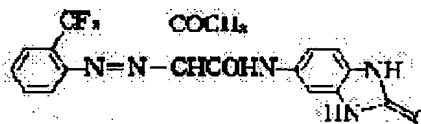
(72)Inventor : KIKUCHI TOMOE  
 KAMIYAMA MIKIO  
 HAYASHI KENJI

## (54) POLYMERIC PARTICLE CONTAINING PIGMENT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain particles used as an electrophotographic yellow toner or a carrier for an immunological diagnostic reagent by copolymerizing a monomer component containing a hydrophobic monomer in an aqueous system containing yellow organic pigment particles dispersed in the presence of a surfactant.

CONSTITUTION: The polymeric particles containing a pigment are flocculated particles having a particle diameter of  $\leq 10$  times the primary particle diameter and obtained by copolymerizing a monomer component containing a hydrophobic monomer with 0.1-15wt.% hydrophilic monomer in the presence of a polymerization initiator under conditions of the concentration [(a) mol/l of a polymerization initiator and the concentration [(b) mol/l of the monomer component, used in the polymerization step and satisfying the formulas,  $0.001 \leq (a) \leq 0.03$  and  $0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$  in an aqueous system in which yellow organic pigment particles having a structure of formula I or II are dispersed at a concentration below the critical micelle-forming concentration in the presence of a surfactant.



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
 examiner's decision of rejection or application converted  
 registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
 rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

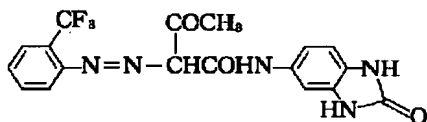
## CLAIMS

## [Claim(s)]

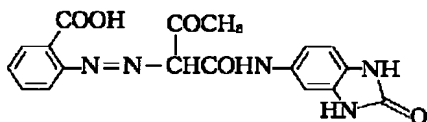
[Claim 1] It is a polymer particle containing the yellow organic pigment particle which has the structure shown by the following type (I) or (II). [ in the drainage system by which the polymer was distributed under existence of the surfactant with which this yellow organic pigment particle exists by the concentration of under critical micell formation concentration (CMC) ] formula \*\*  $0.001 \leq a$  expresses the concentration (a mol/liter) of the polymerization initiator used in a polymerization process among an  $a \leq 0.03$  type \*\*  $0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$  [type, and b expresses the concentration (a mol/liter) of a monomer component. ] The yellow pigment content polymer particle characterized by being obtained by carrying out the polymerization of the monomer component containing a hydrophobic monomer under existence of the polymerization initiator which comes out and fulfills the conditions shown, and a monomer component.

[Formula 1]

式 (I)



式 (II)



[Claim 2] The yellow pigment content polymer particle according to claim 1 characterized by the yellow organic pigment particle distributed in the drainage system being the floc which has 10 or less times [ of the diameter of a primary particle ] particle size.

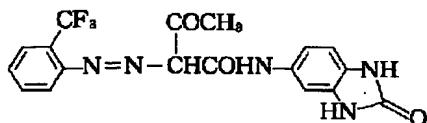
[Claim 3] The yellow pigment content polymer particle according to claim 1 or 2 characterized by being that in which a monomer component contains the hydrophobic monomer whose rate of a hydrophilic monomer is 0.1 - 15 % of the weight, and a hydrophilic monomer.

[Claim 4] The yellow pigment content polymer particle according to claim 1 to 3 characterized by the hydrophilic monomers which constitute a monomer component being at least one sort of monomers chosen from the group which consists of a carboxyl group content monomer, a sulfone radical content monomer, a phosphoric-acid radical content monomer, a hydroxyl-group content monomer, a primary amine content monomer, a secondary amine content monomer, a tertiary amine content monomer, and a quaternary-ammonium-salt content monomer.

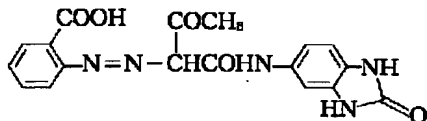
[Claim 5] The process which is made to distribute the yellow organic pigment particle which has the structure shown by the following type (I) or (II), and prepares pigment dispersion liquid under existence of the surfactant more than critical micell formation concentration (CMC). [ in the drainage system distributed under existence of the surfactant with which these pigment dispersion liquid are diluted and this yellow organic pigment particle exists by the concentration of under critical micell formation concentration (CMC) ] Formula \*\*  $0.001 \leq a$  expresses the concentration (a mol/liter) of the polymerization initiator used in a polymerization process among an  $a \leq 0.03$  type  $0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$  [type, and b expresses the concentration (a mol/liter) of a monomer component. The manufacture approach of the yellow pigment content polymer particle characterized by consisting of a process which carries out the polymerization of the monomer component containing a hydrophobic monomer under existence of the polymerization initiator which fulfills the conditions shown by ], and a monomer component.

[Formula 2]

式 (I)



式 (II)



[Claim 6] The manufacture approach of the yellow pigment content polymer particle according to claim 5 characterized by the yellow organic pigment particle distributed in the drainage system being the floc which has 10 or less times [ of the diameter of a primary particle ] particle size.

[Claim 7] The manufacture approach of the yellow pigment content polymer particle according to claim 5 or 6 characterized by being that in which a monomer component contains the hydrophobic monomer whose rate of a hydrophilic monomer is 0.1 - 15 % of the weight, and a hydrophilic monomer.

[Claim 8] The manufacture approach of the yellow pigment content polymer particle according to claim 5 to 7 characterized by the hydrophilic monomers which constitute a monomer component being at least one sort of monomers chosen from the group which consists of a carboxyl group content monomer, a sulfone radical content monomer, a phosphoric-acid radical content monomer, a hydroxyl-group content monomer, a primary amine content monomer, a secondary amine content monomer, a tertiary amine content monomer, and a quarternary-ammonium-salt content monomer.

[Claim 9] The toner for electrophotography characterized by consisting a yellow pigment content polymer particle given in any of claims 1-4 they are of a meeting and a particle which was made to carry out welding and was obtained.

[Claim 10] Immunological diagnostic trial medicinal support characterized by consisting of a yellow pigment content polymer particle given in any of claims 1-4 they are.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to immunological diagnostic trial medicinal support at a yellow pigment content polymer particle and its manufacture approach, and the yellow toner list for electrophotography.

[0002]

[Background of the Invention] as a toner particle, immunological diagnostic trial medicinal support, etc. which constitute for example, the toner for electrophotography -- resin (polymer) and a coloring agent -- \*\*\*\* -- the coloring agent content polymer particle it comes-izing [ particle ] is used.

[0003] As for the coloring agent content polymer particle used for an application like the toner particle which constitutes the toner for electrophotography, or immunological diagnostic reagent support, it is desirable that the particle size is as small as possible, and offer of the coloring agent content polymer particle of the diameter of a granule which has the particle size which is about 0.5 micrometers is desired.

[0004] In the field of the toner for electrophotography, if the coloring agent content polymer particle of the diameter of a granule is made to meet and a toner particle is manufactured, it is expected that the toner particle concerned will become what is a diameter of a granule and was excellent in viewpoints, such as manufacture of the narrow toner of particle size distribution, improvement in distributed of a pigment, or configuration control, compared with the toner particle manufactured by the so-called kneading grinding method etc.

[0005] Moreover, in fields, such as support for immunological diagnostic drugs, it is expected that an immunological diagnostic reagent with a large condensation rate and high sensibility will be obtained by diameter-ization of a granule of a coloring agent content polymer particle.

[0006] Then, this invention persons performed diameter-ization of a granule of the pigment content polymer particle which uses a pigment particle as a coloring agent by the following approaches.

\*\* Under existence of the surfactant more than critical micell formation concentration (CMC), make a drainage system distribute a pigment particle and adjust pigment dispersion liquid.

\*\* In the drainage system which diluted the obtained pigment dispersion liquid under to critical micell formation concentration (CMC), add at least one or more kinds of polymerization nature monomers, perform a drainage system deposit polymerization, and obtain a pigment content polymer particle.

[0007] However, it was not easy to distribute a pigment to a drainage system, and since diameter[ of a granule ]-izing was quite difficult especially when a pigment is a yellow pigment, manufacture of the yellow pigment content polymer particle of the diameter of a granule was difficult.

[0008] Moreover, it is required that the yellow pigment used as a toner for electrophotography should have the outstanding part light reflex property for improvement in color repeatability. Moreover, in order to satisfy coloring of the projection image in the color mixture nature and OHP at the time of a color pile, it is required to show a good part light transmission property, and since it has further coloring in which the image carried out rear-spring-supporter stability at the long period of time, to excel in lightfastness and fadeproof is required.

[0009]

[Objects of the Invention] Therefore, the 1st object of this invention is to offer the yellow pigment content polymer particle of the diameter of a granule.

[0010] The 2nd object of this invention has the outstanding part light reflex property, and is to offer a yellow pigment content polymer particle excellent in lightfastness and fadeproof.

[0011] The 3rd object of this invention is to offer the yellow toner for electrophotography which has the outstanding property.

[0012] The 4th object of this invention is to offer the immunological diagnostic trial medicinal support which has the outstanding property.

[0013]

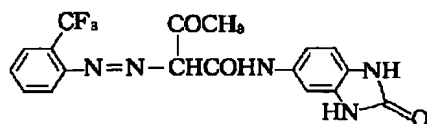
[Elements of the Invention] The object of above-mentioned this invention is a polymer particle containing the yellow organic pigment particle which has the structure shown by the (1) following type (I) or (II). [ in the drainage system by which the polymer was distributed under existence of the surfactant with which this yellow organic pigment particle exists by the concentration of under critical micell formation concentration (CMC) ] formula \*\*  $0.001 \leq a$  -- a expresses the concentration (a mol/liter) of the polymerization initiator used in a polymerization process among an  $a \leq 0.03$  type \*\*  $0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$  [type, and b expresses the concentration (a mol/liter) of a monomer component. ] The yellow pigment content polymer particle characterized by being obtained by carrying out the

polymerization of the monomer component containing a hydrophobic monomer under existence of the polymerization initiator which comes out and fulfills the conditions shown, and a monomer component.

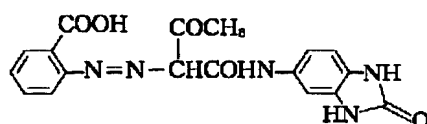
[0014]

[Formula 3]

式 (I)



式 (II)



(2) The above characterized by the yellow organic pigment particle distributed in the drainage system being the floc which has 10 or less times [ of the diameter of a primary particle ] particle size (yellow pigment content polymer particle given in 1.)

(3) The above (1) characterized by being that in which a monomer component contains the hydrophobic monomer whose rate of a hydrophilic monomer is 0.1 - 15 % of the weight, and a hydrophilic monomer, or a yellow pigment content polymer particle given in (2).

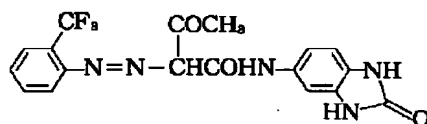
(4) a monomer — a component — constituting — a hydrophilic property — a monomer — a carboxyl group — content — a monomer — a sulfone — a radical — content — a monomer — a phosphoric acid — a radical — content — a monomer — a hydroxyl group — content — a monomer — primary amine — content — a monomer — secondary amine — content — a monomer — tertiary amine — content — a monomer — and — quarternary ammonium salt — content — a monomer — becoming — a group — from — choosing — having had — at least — one — a sort — a monomer — it is — things — the description — \*\* — carrying out — the above — ( — one — ) — ( — three — ) — either — a publication — yellow — a pigment — content — a polymer — a particle .

(5) Under existence of the surfactant more than critical micell formation concentration (CMC) The process which is made to distribute the yellow organic pigment particle which has the structure shown by the following type (I) or (II), and prepares pigment dispersion liquid, [ in the drainage system distributed under existence of the surfactant with which these pigment dispersion liquid are diluted and this yellow organic pigment particle exists by the concentration of under critical micell formation concentration (CMC) ] formula \*\*  $0.001 \leq a$  expresses the concentration (a mol/liter) of the polymerization initiator used in a polymerization process among an  $a \leq 0.03$  type \*\*  $0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$  [type, and b expresses the concentration (a mol/liter) of a monomer component. ] The manufacture approach of the yellow pigment content polymer particle characterized by consisting of a process which carries out the polymerization of the monomer component containing a hydrophobic monomer under existence of the polymerization initiator which comes out and fulfills the conditions shown, and a monomer component.

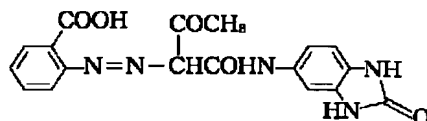
[0015]

[Formula 4]

式 (I)



式 (II)



(6) The manufacture approach of a yellow pigment content polymer particle given in the above (5) characterized by the yellow organic pigment particle distributed in the drainage system being the floc which has 10 or less times [ of the diameter of a primary particle ] particle size.

(7) The above (5) characterized by being that in which a monomer component contains the hydrophobic monomer whose rate of a hydrophilic monomer is 0.1 - 15 % of the weight, and a hydrophilic monomer, or the manufacture approach of a yellow pigment content polymer particle given in (6).

(8) a monomer — a component — constituting — a hydrophilic property — a monomer — a carboxyl group —

content — a monomer — a sulfone — a radical — content — a monomer — a phosphoric acid — a radical — content — a monomer — a hydroxyl group — content — a monomer — primary amine — content — a monomer — secondary amine — content — a monomer — tertiary amine — content — a monomer — and — quarternary ammonium salt — content — a monomer — becoming — a group — from — choosing — having had — at least — one — a sort — a monomer — it is — things — the description — \*\* — carrying out — the above — (— five —) — (— seven —) — either — a publication — yellow — a pigment — content — a polymer — a particle — manufacture — an approach — .

(9) The above (1) Toner for electrophotography characterized by consisting a yellow pigment content polymer particle given in any of - (4) they are of a meeting and a particle which was made to carry out welding and was obtained.

(10) The above (1) Immunological diagnostic trial medicinal support characterized by consisting of a yellow pigment content polymer particle given in any of - (4) they are.

Be alike is attained.

[0016] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0017] The yellow organic pigment particle which has the structure shown by the yellow organic pigment particle formula (II) which have the structure shown by the account formula (I) of this invention is KET. YELLOW 402 (product made from DIC) KET YELLOW It is marketed as 416 (product made from DIC), and the yellow organic pigment of these marketing can be used in this invention.

[0018] Next, the monomer component used in this invention is explained.

[0019] A hydrophobic monomer is used for a monomer component in this invention.

[0020] Especially as these hydrophobic monomer that constitutes a monomer component, it is not limited and a well-known monomer can be used conventionally.

[0021] Specifically, radical polymerization nature monomers, such as a mono-vinyl aromatic series system, an acrylic ester (meta) system, a vinyl ester system, a vinyl ether system, a monoolefin system, a diolefin system, a halogenation olefin system, and a polyvinyl system, can be used preferably.

[0022] As a vinyl aromatic series system monomer used by this invention For example, styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, p-methoxy styrene, p-phenyl styrene, p-chloro styrene, p-ethyl styrene, p-n-butyl styrene, p-tert-butyl styrene, Styrene system monomers, such as p-n-hexyl styrene, p-n-octyl styrene, p-n-nonyl styrene, p-n-DESHIRU styrene, p-n-dodecyl styrene, 2, 4-dimethyl styrene, 3, and 4-dichloro styrene, and the derivative of those are mentioned.

[0023] (Meta) As an acrylic ester system monomer, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid cyclohexyl, acrylic-acid phenyl, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic-acid butyl, methacrylic-acid hexyl, 2-ethylhexyl methacrylate, a beta-hydroxy ethyl acrylate, gamma-amino acrylic-acid propyl, stearyl methacrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl methacrylate, etc. are mentioned, for example.

[0024] As a vinyl ester system monomer, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, BENZOE acid vinyl, etc. are mentioned, for example.

[0025] As a vinyl ether system monomer, vinyl methyl ether, vinyl ethyl ether, the vinyl isobutyl ether, vinyl phenyl ether, etc. are mentioned, for example.

[0026] As a monoolefin system monomer, an isobutylene, 1-butene, 1-pentene, 4-methyl-1-pentene, etc. are mentioned, for example.

[0027] As a diolefin system monomer, a butadiene, an isoprene, a chloroprene, etc. are mentioned, for example.

[0028] these hydrophobic monomers are independent — it is — two or more sorts can be combined and it can use.

[0029] Moreover, in this invention, a hydrophilic monomer can be used with the above-mentioned hydrophobic monomer as a monomer component. Although especially the hydrophilic monomer that can be used is not limited, they are a carboxyl group content monomer, a sulfone radical content monomer, a phosphoric-acid radical content monomer, a hydroxyl-group content monomer, a primary amine content monomer, a secondary amine content monomer, a tertiary amine content monomer, a quarternary-ammonium-salt content monomer, etc., and can use preferably the monomer which can introduce a polar group into the side chain of the polymer obtained, for example.

[0030] As a carboxyl group content monomer used by this invention, an acrylic acid, a methacrylic acid, boletic acid, a maleic acid, an itaconic acid, a cinnamic acid, maleic-acid monobutyl ester, maleic-acid mono-octyl ester, etc. are mentioned, for example.

[0031] As a sulfone radical content monomer, a styrene sulfonic acid, 2-acrylamide propyl sulfonic acid, etc. are mentioned, for example.

[0032] As a phosphoric-acid radical content monomer, alpha-phenyl vinyl phosphonic acid etc. is mentioned, for example.

[0033] As a hydroxyl-group content monomer, hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, etc. are mentioned, for example.

[0034] As a monomer of an amine system and a quarternary-ammonium-salt system, dimethylamino ethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, diethylamino ethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, 3-dimethylamino phenyl acrylate, a 2-hydroxy-3-metacryloxy propyl trimethylammonium salt, etc. are mentioned, for example.

[0035] these hydrophilic monomers are independent — it is — two or more sorts can be combined and it can use.

[0036] By using a hydrophilic monomer for a monomer component with a hydrophobic monomer, the rate of polymerization at the time of a polymerization becomes large, and molecular weight control of a polymer becomes

easy. Furthermore, as a result of introducing a polar group into a polymer, when using as a toner for electrophotography, even if it does not add an electrification control agent etc., control of electrification nature can be aimed at.

[0037] When making a hydrophilic monomer contain in a monomer component, it is 0.5 - 12 % of the weight to make a hydrophilic monomer contain 0.1 to 15% of the weight desirable still more preferably. If a content, on the other hand, exceeds 15 % of the weight by the ability fully not attaining the above-mentioned effectiveness that the content of a hydrophilic monomer used the hydrophilic monomer at less than 0.1 % of the weight, since the polymerization of only a hydrophilic monomer advances and a homopolymer is formed, it is not desirable.

[0038] Moreover, a cross-linking monomer can be made to exist as a monomer component in this invention.

[0039] As these cross-linking monomer, what has two or more unsaturated bonds, such as a divinylbenzene, divinyl naphthalene, the divinyl ether, diethylene-glycol methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, and diallyl phthalate, is mentioned, for example.

[0040] Properties, such as reinforcement, can be raised by making a monomer component contain a cross-linking monomer.

[0041] Next, the surfactant used for distribution of a yellow organic pigment particle in this invention is explained.

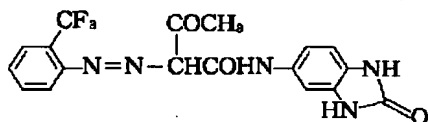
[0042] As a surface active agent used by this invention, sodium dodecylbenzenesulfonate, Arylated alkyl polyether sulphone acid sodium, 3, and 3-disulfon diphenylurea, 4 and 4-diazo - Screw-amino-8-naphthol-6-sulfonic-acid sodium, Sulfonates, such as alt.-carboxy benzene-azo-dimethylaniline, 2, 2 and 5, the 5-tetramethyl-triphenylmethane color -4, and 4-diazo-screw-beta-naphthol-6-sulfonic-acid sodium; The sodium tetradecyl sulfate, a pentadecyl sodium sulfate, Sulfate salts, such as an octyl sodium sulfate; fatty-acid salts, such as sodium oleate, lauric-acid sodium, capric-acid sodium, sodium caprylate, caproic-acid sodium, a stearin acid potassium, and oleic acid calcium, etc. can be mentioned.

[0043] It is a polymer particle containing the yellow organic pigment particle which has the structure shown by the following type (I) of this invention, or (II). [ in the drainage system by which the polymer was distributed under existence of the surfactant with which this yellow organic pigment particle exists by the concentration of under critical micell formation concentration (CMC) ] formula  $0.001 \leq a \leq 0.03$  type  $0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$  [type, and b expresses the concentration (a mol/liter) of a monomer component. ] The yellow pigment content polymer particle obtained by carrying out the polymerization of the monomer component containing a hydrophobic monomer under existence of the polymerization initiator which comes out and fulfills the conditions shown, and a monomer component (It is hereafter called the pigment content polymer particle of this invention.) Under existence of the surfactant more than critical micell formation concentration (CMC) The process which is made to distribute the yellow organic pigment particle which has the structure shown by the following type (I) or (II), and prepares pigment dispersion liquid, [ in the drainage system distributed under existence of the surfactant with which these pigment dispersion liquid are diluted and this yellow organic pigment particle exists by the concentration of under critical micell formation concentration (CMC) ] formula  $0.001 \leq a \leq 0.03$  type  $0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$  [type, and b expresses the concentration (a mol/liter) of a monomer component. ] It can manufacture according to the process which carries out the polymerization of the monomer component containing a hydrophobic monomer under existence of the polymerization initiator which comes out and fulfills the conditions shown, and a monomer component.

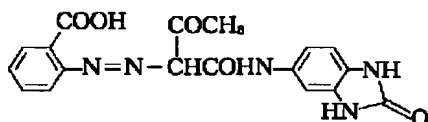
[0044]

[Formula 5]

式 (I)



式 (II)



The <manufacture approach of the pigment content polymer particle of this invention> The pigment content polymer particle of this invention is manufactured in each at the time of pigment-content powder and a drainage system deposit polymerization reaction, controlling the concentration of the surfactant which exists in a drainage system.

(1) Under existence of the surfactant more than pigment-content powder process criticality micell formation concentration (CMC), distribute a pigment particle in a drainage system and prepare pigment dispersion liquid.

[0045] As the distributed approach, application-of-pressure distributed processing by the sonication by the mechanical agitation processing by a Sand grinder etc., a supersonic wave, etc., MANTON gaulin, etc. can be mentioned here. Moreover, as for the temperature at the time of distribution, it is desirable to hold down to below a

room temperature at least.

[0046] Since it is difficult to make it distribute to primary particle level, a pigment particle is usually distributed in a drainage system in the state of the floc which a primary particle comes to condense.

[0047] As a particle size of the pigment particle currently distributed, it is 8 or less times that they are 10 or less times of the diameter of a primary particle desirable still more preferably.

[0048] When the particle size of a pigment particle is excessive, it becomes impossible to manufacture the pigment content polymer particle of the diameter of a granule made into the object, a pigment particle with a large particle size shifts out of the system of reaction, and compound-ization with a pigment and a polymer cannot fully be attained.

[0049] In a pigment-content powder process, the concentration of the surfactant which exists in a drainage system needs to be more than critical micell formation concentration (CMC).

[0050] Distribution of an about 0.05-1-micrometer pigment particle will not be suitably performed without the concentration of a surfactant being more than critical micell formation concentration (CMC).

[0051] The critical micell formation concentration (CMC) of a surfactant can be measured according to a conventional method. For example, it can ask by light scattering measurement, a depression-of-vapor-pressure method, the surface tension method, the coloring matter titrimetric method, the refractive-index method, a conductivity method, etc. These measuring methods are described by "the 3rd edition fatty chemistry handbook of revision" (an editor Japan oil chemistry association, 1990, 9 Good issuance, Tokyo). Critical micell formation concentration (CMC) is based on the concentration in the room temperature when adding to polymer aqueous dispersion liquid in this invention. Moreover, the critical micell formation concentration (CMC) of a surfactant is the value calculated on the basis of the water nature powder system added in this invention, although changing with temperature, coexistence ion, coexistence organic solvents, etc. is known.

(2) Dilute the pigment dispersion liquid prepared according to the dilution process pigment-content powder process until the concentration of a surfactant becomes under critical micell formation concentration (CMC), and prepare dilution dispersion liquid.

(3) Add a monomer component and a polymerization initiator to the dilution dispersion liquid prepared according to the polymerization process dilution process, and perform a drainage system deposit polymerization to them.

[0052] As a polymerization initiator used in order to start a drainage system deposit polymerization reaction, azo system compound; peroxide compounds, such as a persulfate; 4, such as water-soluble radical polymerization initiator, for example, potassium persulfate, and ammonium persulfate, and 4'-azobis-4'-cyano valeric-acid and its salt, 2, and 2'-azobis (2-AMINOJI propane) salt, etc. can be used suitably. Moreover, it may combine with the above-mentioned polymerization initiator and a reducing agent, and you may use as a polymerization initiator of a redox system with large polymerization activity. By using the polymerization initiator of a redox system, the polymerization reaction under low temperature becomes possible, and compaction of polymerization time amount can be expected further.

[0053] The concentration of the polymerization initiator in the system of reaction of a drainage system deposit polymerization needs to carry out in 0.001-0.03 mols/l., and is 0.003-0.025 mols/l. preferably.

[0054] Moreover, when setting concentration of a (a mol/liter) and a monomer component to b (a mol/liter) for the concentration of a polymerization initiator, it is required for the value of "a/b" to be in the range of 0.004-0.10.

[0055] If there is less concentration of a polymerization initiator than this, since there are few amounts of radical formation, a polymerization reaction is not completed but a monomer component remains. On the other hand, since a soap free polymerization happens, the polymer which does not contain a pigment generates and the phase separation of a polymer and an organic pigment happens when the concentration of a polymerization initiator is excessive, it is not desirable.

[0056] Although any temperature may be chosen as polymerization reaction temperature as long as it is more than whenever [ of a polymerization initiator / minimum radical student Nariatsu ], it usually considers as the range of 50-80 degrees C. Moreover, a polymerization reaction can be carried out to the bottom of ordinary temperature by using the polymerization initiator which comes to combine the polymerization initiator of ordinary temperature initiation, for example, a hydrogen peroxide, and reducing agents, such as an ascorbic acid.

[0057] As mentioned already, in this invention, it has the description at the point of making a drainage system deposit polymerization reaction performing under the condition that the concentration of a surfactant becomes under critical micell formation concentration (CMC).

[0058] The pigment content polymer particle of this invention has a small particle size, and since it has the property which was excellent in various kinds, it can be used for it as a raw material of various ingredients. Especially the toner for electrophotography and immunological diagnostic trial medicinal support that were obtained using the pigment content polymer particle of this invention have the outstanding property.

[0059] The toner for electrophotography and immunological diagnostic trial medicinal support which used the pigment content polymer particle of this invention below, and were obtained are explained.

(1) Two or more pigment content polymer particles of toner this invention for electrophotography can be made into the toner particle for electrophotography a meeting and by carrying out welding. Thus, especially, the obtained toner particle can make the particle size distribution Sharp, and moreover, it has many properties which were excellent as an ingredient which constitutes the developer for electrophotography, and it is [ its change of particle size distribution with time is also small, and ] excellent [ particle ] in endurance.

[0060] When making the pigment content polymer particle of this invention into a toner particle, various internal



agents and external additives required as a toner for electrophotography may be added.

[0061] As an internal agent added by the toner particle, low molecular weight polyethylene, low molecular weight polypropylene, The oxidized polyethylene, the oxidized polypropylene, the polyethylene by which acid denaturation processing was carried out, Fixation disposition top agents, such as polypropylene by which acid denaturation processing was carried out; The Nigrosine system electron-donative color, Naphthenic soap, a higher-fatty-acid metal salt, an alkoxyl-ized amine, quarternary ammonium salt, The electrification control agent of plus electrification nature, such as alkylamide, a metal complex, and a fluoridization activator; the electrification control agent of minus electrification nature, such as an electronic receptiveness organic complex, chlorinated paraffin, chlorination polyester, and a sulfonyl amine of a copper phthalocyanine, etc. can be mentioned. These internal agents can be introduced into a toner particle by carrying out initial-complement addition into a monomer component.

[0062] Moreover, the electrification control agent which consists of a hydrophobic silica, titanium oxide, the plasticizer, polyvinylidene fluoride powder that becomes an alumina list from non-subtlety powder, such as these sulfides and a nitride, and silicon carbide, polystyrene powder, polymethylmethacrylate powder, a polyethylene particle, etc. as an external additive added by the toner particle; the lubricant which consists of fatty-acid metal salt powder etc. can be mentioned.

(2) Since the particle front face is not polluted by that the particle size is small uniform and the contaminant, the pigment content polymer particle of immunological diagnostic trial medicinal support this invention is suitable as immunological diagnostic trial medicinal \*\*\*\*.

[0063] To use the pigment content polymer particle of this invention as immunological diagnostic trial medicinal support, it is necessary to fix the activity matter (for example, an antigen, an antibody, or receptor) to the front face of the particle concerned immunologically.

[0064] The physical-adsorption method and the chemistry fixing method are immunologically learned by the activity fixed approach of the matter.

[0065] A physical-adsorption method is the approach of making the activity matter stick to a hydrophobic front face physically immunologically, and fixing, and can be fixed on the occasion of manufacture of a pigment content polymer particle in the form where an activity part [for example, ' (Fab)] does not adsorb immunologically, by using styrene and its derivative, acrylic ester (meta), etc. as a monomer component. Moreover, when using IgG as an antibody, 2 (Fab') or Fab' which digested the Fc fragment can also be used.

[0066] Using the functional-group content monomer containing a carboxyl group, the amino group, a thiol group, etc. as a monomer component, the chemical fixing method is the approach of making the activity matter react to the obtained polymer particle immunologically using a well-known bifunctional reagent, and fixing, and can be fixed on the occasion of manufacture of a pigment content polymer particle by using said functional-group content monomer as a part of monomer component. As a content rate of the functional-group content monomer in a monomer component, it is desirable that it is 0.1 - 15 % of the weight here.

[0067] If it is as an antibody when performing the bentonite flocculation test or an agglutination inhibition test although a polyclonal antibody and a monoclonal antibody can be used, it is desirable to use a polyclonal antibody. When using a monoclonal antibody, it is desirable to mix and use several sorts of antibodies from which the binding site to an antigen differs.

[0068]

[Example] This invention is not limited by these examples although an example explains this invention concretely below.

[0069] In addition, the particle size of the pigment particle currently distributed in pigment dispersion liquid and the particle size of the obtained pigment content polymer particle were measured using [made from electrophoresis light scattering photometer "ELS-800" [Otsuka Electron].

[0070] Example 1-A <preparation of pigment dispersion liquid> C.I. pigment yellow 154 (product made from DIC; KET YELLOW 402) [compound which has structure shown by formula (I)] (100nm of diameters of primary particle) 6.5g, Sodium dodecyl sulfate [CMC=8.1x10<sup>-3</sup> mol/l.] After mixing with 1.38g and 200ml of deaeration ion exchange water, the organic pigment was distributed using the application-of-pressure mold distribution machine, and pigment dispersion liquid (surfactant concentration = 2.4xten - two mols) were prepared.

[0071] The volume mean particle diameter d50 was [ 0.38 micrometers and the particle-size-distribution value of the organic pigment particle currently distributed in pigment dispersion liquid ] 0.27.

[0072] <Manufacture of a pigment content polymer particle> in the cylindrical separable flask of 500ml of content volume which comes to equip a temperature sensor, nitrogen installation tubing, and stirring equipment (with a disk turbine mold impeller) 50ml [ of pigment dispersion liquid ] and 250ml of deaeration ion exchange water, and styrene (hydrophobic monomer) 31.2g (0.3 mols) is taught (monomer concentration = 1. one mol /). [ which was prepared by the above-mentioned preparation approach ] Surfactant concentration = it heated, stirring at the stirring rate of 300rpm under 4xten - three mols [ l. ] /, and nitrogen-gas-atmosphere mind.

[0073] In the place where the temperature of the system of reaction amounted to 70 degrees C, 0.87g (polymerization initiator concentration of 0.01 mols/l.) of potassium persulfate was added as a polymerization initiator, and the polymerization was started. The polymerization reaction was performed over 7 hours and the pigment content polymer particle of this invention was obtained.

[0074] When the obtained pigment content polymer particle was observed under the transparency mold microscope (TEM), it was admitted that compound-ization with an organic pigment and a polymer was attained.

[0075] Moreover, that volume mean particle diameter d50 is 0.30, and this pigment content polymer particle excelled

[ value / 0.4 micrometers and / particle-size-distribution / particle size ] in mono dispersion nature small.

[0076] In example 1-B example 1-A, it replaced with the C.I. pigment yellow 154, and pigment dispersion liquid were prepared like example 1-A except having used the C.I. pigment yellow 151 (the product made from DIC; KET YELLOW 416) [the compound which has the structure shown by the formula (II)] (95nm of diameters of a primary particle). The volume mean particle diameter d50 was [ 0.30 micrometers and the particle-size-distribution value of the organic pigment particle currently distributed in pigment dispersion liquid ] 0.23.

[0077] Subsequently, the pigment content polymer particle of this invention was obtained like example 1-A except having replaced pigment dispersion liquid with the above-mentioned pigment dispersion liquid.

[0078] When the obtained pigment content polymer particle was observed under the transparency mold microscope (TEM), it was admitted that compound-ization with an organic pigment and a polymer was attained.

[0079] Moreover, that volume mean particle diameter d50 is 0.25, and this pigment content polymer particle excelled [ value / 0.32 micrometers and / particle-size-distribution / particle size ] in mono dispersion nature small.

[0080] It set to example of comparison 1-a example 1-A, and other than having changed the amount of the sodium dodecyl sulfate used at the time of preparation of pigment dispersion liquid with 3.50g [surfactant concentration:  $6.1 \times 10^{-2}$  mol/l.], although manufacture of a pigment content polymer particle was tried like example 1-A, phase separation of a polymer and an organic pigment particle was able to arise, and was not able to compound-ize. In addition, the surfactant concentration at the time of manufacture of a pigment content polymer particle was 1.0xten - two mols/l.

[0081] It set to example of comparison 1-b example 1-A, and other than having changed the addition of the potassium persulfate at the time of manufacture of a pigment content polymer particle with 3.24g (polymerization initiator concentration of 0.04 mols/l.), although manufacture of a pigment content polymer particle was tried like example 1-A, phase separation of a polymer and an organic pigment particle was able to arise; and was not able to compound-ize.

[0082] Although the pigment content polymer particle was tried like example 1-A except having set to example of comparison 1-c example 1-A, and having changed the addition of the potassium persulfate at the time of manufacture of a pigment content polymer particle with 0.06g (polymerization initiator concentration of 0.0008 mols/l.), a polymerization reaction was not completed but the monomer remained.

[0083] Although manufacture of a pigment content polymer particle was tried like example 1-A except having set to example of comparison 1-d example 1-A, and having changed the amount of the styrene used at the time of manufacture of a pigment content polymer particle into 104g [polymerization initiator concentration / monomer constituent concentration = 0.003], a polymerization reaction was not completed but the monomer remained.

[0084] It set to example of comparison 1-e example 1-A, and other than having changed the amount of the styrene used at the time of manufacture of a pigment content polymer particle into 2.1g [polymerization initiator concentration / monomer constituent concentration = 0.15], although manufacture of a pigment content polymer particle was tried like example 1-A, phase separation of a polymer and an organic pigment particle was able to arise, and was not able to compound-ize.

[0085] The mean particle diameter and the particle-size-distribution value of preparation of the pigment dispersion liquid in example of above-mentioned example 1-A, example 1-B and example of comparison 1-a - comparison 1-e and the conditions of manufacture of a pigment content polymer particle, and a pigment content polymer particle are shown in a table 1.

[0086] In addition, a particle-size-distribution value is a value of standard deviation/mean particle diameter.

[0087]

[A table 1]

	顔 料 分 散 液				重 合 反 応 系			顔料含有重合体粒子	
	C.I. ピグメント	顔料粒子粒径		界面活性剤	界面活性剤	重合開始剤	[重合開始剤] [単量体成分]	平均粒径 [μm]	粒度分布
		平均粒径 [μm]	粒度分布	濃度 〈希釈前〉 [モル/ℓ]	濃度 〈希釈後〉 [モル/ℓ]	濃度 [モル/ℓ]			
実施例 1-A	イエロー 154	0.38	0.27	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.01	0.4	0.30
実施例 1-B	イエロー 151	0.30	0.23	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.01	0.32	0.25
比較例 1-a	イエロー 154	0.38	0.27	$6.1 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.01	複合化せず	
比較例 1-b	イエロー 154	0.38	0.27	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.04	0.04	複合化せず	
比較例 1-c	イエロー 154	0.38	0.27	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.0008	0.0008	重合完結せず	
比較例 1-d	イエロー 154	0.38	0.27	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.003	重合完結せず	
比較例 1-e	イエロー 154	0.38	0.27	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.15	複合化せず	

[0088] The pigment content polymer particle of this invention was obtained like example 1-A except having used styrene 29.6g (a hydrophobic monomer, 0.28 mols) and methacrylic-acid monomer 1.6g (a hydrophilic monomer, 0.02 mols) as a monomer component at the time of manufacture of the pigment content polymer particle of example 2-A example 1-A.

[0089] When the obtained pigment content polymer particle was observed under the transparency mold microscope (TEM), it was admitted that compound-ization with an organic pigment and a polymer was attained.

[0090] Moreover, that volume mean particle diameter  $d_{50}$  is 0.29, and this pigment content polymer particle excelled [ value / 0.43 micrometers and / particle-size-distribution / particle size ] in mono dispersion nature small.

[0091] In example 2-B example 2-A, it replaced with the C.I. pigment yellow 154, and pigment dispersion liquid were prepared like example 2-A except having used the C.I. pigment yellow 151 (the product made from DIC; KET YELLOW 416) [the compound which has the structure shown by the formula (II)] (95nm of diameters of a primary particle).

[0092] Subsequently, the pigment content polymer particle of this invention was obtained like example 2-A except having replaced pigment dispersion liquid with the above-mentioned pigment dispersion liquid.

[0093] When the obtained pigment content polymer particle was observed under the transparency mold microscope (TEM), it was admitted that compound-ization with an organic pigment and a polymer was attained.

[0094] Moreover, that volume mean particle diameter  $d_{50}$  is 0.27, and this pigment content polymer particle excelled [ value / 0.36 micrometers and / particle-size-distribution / particle size ] in mono dispersion nature small.

[0095] It set to example of comparison 2-a example 2-A, and other than having changed the amount of the sodium dodecyl sulfate used at the time of preparation of pigment dispersion liquid with 3.50g [surfactant concentration:  $6.1 \times 10^{-2}$  mol/l.], although manufacture of a pigment content polymer particle was tried like example 2-A, phase separation of a polymer and an organic pigment particle was able to arise, and was not able to compound-ize. In addition, the surfactant concentration at the time of manufacture of a pigment content polymer particle was 1.0xten - two mols/l.

[0096] It set to example of comparison 2-b example 2-A, and other than having changed the addition of the potassium persulfate at the time of manufacture of a pigment content polymer particle with 3.24g (polymerization initiator concentration of 0.04 mols/l.), although manufacture of a pigment content polymer particle was tried like example 2-A, phase separation of a polymer and an organic pigment particle was able to arise, and was not able to compound-ize.

[0097] Although manufacture of a pigment content polymer particle was tried like example 2-A except having set to example of comparison 2-c example 2-A, and having changed the addition of the potassium persulfate at the time of manufacture of a pigment content polymer particle with 0.06g (polymerization initiator concentration of 0.0008 mols/l.), a polymerization reaction was not completed but the monomer remained.

[0098] Although manufacture of a pigment content polymer particle was tried like example 2-A except having set to example of comparison 2-d example 2-A, and having changed the amount of the styrene used at the time of manufacture of a pigment content polymer particle into 104g [polymerization initiator concentration / monomer constituent concentration = 0.003], a polymerization reaction was not completed but the monomer remained.

[0099] It set to example of comparison 2-e example 2-A, and other than having changed the amount of the monomer component used at the time of manufacture of a pigment content polymer particle into 2.1g [polymerization initiator concentration / monomer constituent concentration = 0.15], although manufacture of a pigment content polymer particle was tried like example 2-A, phase separation of a polymer and an organic pigment particle was able to arise, and was not able to compound-ize.

[0100] The mean particle diameter and the particle-size-distribution value of preparation of the pigment dispersion liquid in example of above-mentioned example 2-A, example 2-B and example of comparison 2-a - comparison 2-e and the conditions of manufacture of a pigment content polymer particle, and a pigment content polymer particle are shown in a table 2.

[0101]

[A table 2]

	顔 料 分 散 液				重 合 反 応 系			顔料含有重合体粒子	
	C.I. ピグメント	顔料粒子粒径		界面活性剤	界面活性剤	重合開始剤	[重合開始剤] [単量体成分]	平均粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	粒度分布
		平均粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	粒度分布	濃度 〈希釈前〉 [モル/ℓ]	濃度 〈希釈後〉 [モル/ℓ]	濃度 [モル/ℓ]			
実施例 2-A	イエロー 154	0.43	0.29	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.01	0.43	0.29
実施例 2-B	イエロー 151	0.36	0.27	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.01	0.36	0.27
比較例 2-a	イエロー 154	0.43	0.29	$6.1 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.01	複合化せず	
比較例 2-b	イエロー 154	0.43	0.29	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.04	0.04	複合化せず	
比較例 2-c	イエロー 154	0.43	0.29	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.0008	0.0008	重合完結せず	
比較例 2-d	イエロー 154	0.43	0.29	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.003	重合完結せず	
比較例 2-e	イエロー 154	0.43	0.29	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.15	複合化せず	

[0102] Preparation [ of the example 3 <<developers T1 and T2 >> ]

<Manufacture of a toner> Plurality was made to meet by adding the electrolyte more than critical condensation concentration to the dispersion liquid of the pigment content polymer particle obtained by example 1-A and example 1-B, after processing in water further with the organic solvent which carries out the infinity dissolution, at the temperature of -5 to +50 degrees C of the glass transition temperature of a No. 10 object quantum, heating weld was carried out, and subsequently it dried, it cracked, and the toner particle was manufactured.

[0103] to the each 100 weight section of the obtained toner particle (henceforth toner 1A and toner 1B), 0.5 weight section addition of the hydrophobic silica particle "R-972" (product made from Japanese Aerosil) was carried out, and 0.2 weight section addition of the 1.0 weight section and the aluminum stearate (lubricant) was further carried out for the hydrophobic titanium oxide particle "T-805" (product made from Japanese Aerosil). The yellow toner particle (henceforth T1 and T2) was manufactured by carrying out mixed processing with the Henschel mixer.

[0104] <Manufacture of a carrier> The resin enveloping layer which consists of a methyl-methacrylate-styrene copolymer was prepared, and the resin coat carrier was manufactured so that volume mean particle diameter might become 2.0 % of the weight to a core on the front face of the core particle of the ferrite which is 45 micrometers.

[0105] <Preparation of a developer> Each of toners T1 and T2 and the above-mentioned resin coat carrier were mixed at a rate that toner concentration becomes 7 % of the weight, and developers T1 and T2 were prepared.

[0106] <<developer T3 and preparation>> of T four It replaced with the pigment content polymer particle obtained by example 1-A and example 1-B, and developer T3 and T four were adjusted like preparation of the above-mentioned developers T1 and T2 except having used each of the pigment content polymer particle obtained by example 2-A and example 2-B.

[0107] Preparation>> of the <<developer H1 The developer H1 was adjusted like preparation of the above-mentioned developers T1 and T2 except having changed the yellow pigment of a pigment content polymer particle into the C.I. pigment yellow 17 (Dainippon Ink make; KET Yellow 403).

[0108] Preparation>> of the <<developer H2 The developer H2 was adjusted like preparation of the above-mentioned developers T1 and T2 except having changed the yellow pigment of a pigment content polymer particle into the C.I. pigment yellow 12 (Dainippon Ink make; KEY Yellow 406).

[0109] Preparation>> of the <<developer H3 The developer H3 was adjusted like preparation of the above-mentioned developers T1 and T2 except having changed the yellow pigment of a pigment content polymer particle into the C.I. pigment yellow 174 (the product made from Hoechst-ermanent Yellow GRY- 80).

[0110] Preparation>> of the <<developer H4 The developer H4 was adjusted like preparation of the above-mentioned developers T1 and T2 except having changed the yellow pigment of a pigment content polymer particle into the C.I. pigment yellow 74 (Mitsubishi Kasei make; Dialight Brilliant Yellow 5GX).

[0111] Preparation>> of the <<developer H5 The developer H5 was adjusted like preparation of the above-mentioned developers T1 and T2 except having changed the yellow pigment of a pigment content polymer particle into the C.I. pigment yellow 77 (Nippon Kayaku; Kayaset Yellow G).

[0112] The image was outputted using the above-mentioned developer T1 - developer T four and the developer H-1 - the developer H-5, and the following assessment approach estimated contamination of \*\* part light reflex property, \*\* part light transmission property, \*\* lightfastness, fadeproof, \*\* development sleeve, and a fixing roller.

[0113] In addition, the Konica full colour copying machine "Konica 9028" changed into the anchorage device which has the configuration which shows an anchorage device to drawing 1 was used for the output of an image.

[0114] Drawing 1 shows the changed anchorage device, in drawing 1, A shows a fixing roller and B shows a sticking-by-pressure roller. The LTV rubber layer 3 is formed in the front face of the hollow aluminum roller 2 with a diameter of 60mm, and, as for fixing roller A, the heater lamp 1 (a halogen lamp, 600W) is built in in the center of the

hollow aluminum roller 2. Moreover, the HTV rubber layer 4 is formed in the front face with a diameter of 60mm of hollow aluminum roller 2', and, as for the sticking-by-pressure roller B, heater lamp 1' is built in the center of hollow aluminum roller 2'. Fixing roller A and the sticking-by-pressure roller B contact mutually, and are arranged, and in the direction of an arrow head, and between the fixing roller A-sticking-by-pressure rollers B is fixed to the slip in which the toner image was formed etc.

[0115] In drawing 1, 5 is arranged [ an oil spreading roller and 7 ] for a cleaning roller and 6, as an oil feed roller and 8 been oil regulation blades and a silicone oil tank and 9 shown to drawing 1 in them.

[0116] Fixation set [ second ] up fixation linear velocity in 75mm /, when the equipment shown in above-mentioned drawing 1 was used, both skin temperature of a fixing roller and a sticking-by-pressure roller was made into 150 degrees C, a regular paper was established and 160mm /and an OHP sheet were established a second in fixation linear velocity.

[0117] [The assessment approach]

\*\* a part — a light reflex — a property — assessment — common — in the paper — forming — having had — an image — a spectral reflectance — Macbeth — a shrine — make — a spectrophotometer — " — CE - 700 — " — measuring — wavelength — 450 — nm — a reflection factor — [ — R — 450 — ( — % — ) — ] — and — wavelength — 650 — nm — a reflection factor — [ — R — 650 — ( — % — ) — ] — a difference — \*\* — R — ( — % — ) — [ — \*\* — R — ( — % — ) — ] — = — R — 650 — ( — % — ) — R — 450 — ( — % — ) — ] — having asked .

When this \*\*R (%) is 75% or more, it can be judged that it has the good part light reflex property.

[0118] \*\* a part — light transmission — a property — assessment — OHP — a sheet — a top — forming — having had — an image — spectral transmittance — Macbeth — a shrine — make — a spectrophotometer — " — CE - 7000 — " — measuring — wavelength — 450 — nm — permeability — [ — T — 450 — ( — % — ) — ] — and — 650 — nm — permeability — [ — T — 650 — ( — % — ) — ] — a difference — delta — T — ( — % — ) — [ — delta — T — ( — % — ) — ] — = — T — 650 — ( — % — ) — T — 450 — ( — % — ) — ] — having asked . When this \*\*T (%) is 80% or more, it can be judged that it has the good part light transmission property.

[0119] \*\* Carbon arc lamp light was irradiated for 24 hours at lightfastness and the image formed in the fadeproof assessment common paper, the chromaticity before and behind an exposure (a\*b\* value in a L\*a\*b\* display) was measured, and it asked for change (\*\*a\*, \*\*b\*) of the chromaticity in exposure order by the following definition.

[0120] \*\*a\*=a\*(before exposure)-a\* (after an exposure)

\*\*b\*=b\*(before exposure)-b\* (after an exposure)

[0121] \*\* After copying 10,000 assessment of contamination of a development sleeve and a fixing roller, the contamination situation of a development sleeve was observed, and the following three-stage estimated.

[0122] O x which has not produced the problem in the amount of conveyances, an electrification property, etc. at a developer although contamination is looked at by \*\*development sleeve, a churning roller, etc. with which contamination of development sleeve, a churning roller, etc. is not seen : contamination is looked at by a development sleeve, the churning roller, etc., and the amount lowering of conveyances of a developer and poor electrification are generating [0123]. Moreover, the generating stage of the hot offset by contamination of a fixing roller was investigated. The obtained assessment result is shown in a table 3.

[0124]

[A table 3]

現像剤	分光反射率 ΔR [%]	分光透過率 ΔT [%]	耐光性 Δa *	耐退色性 Δb *	各部の汚染	
					現像スリーブ	ホットオフセット
T1	80	86	- 1	- 4	○	発生せず
T2	82	95	0	- 2	○	発生せず
T3	81	83	- 2	- 7	○	発生せず
T4	82	88	- 1	- 5	○	発生せず
H1	79	43	+ 3	- 8	×	約 4000 枚で発生
H2	76	30	- 2	- 10	×	約 2000 枚で発生
H3	79	32	0	- 9	×	約 3000 枚で発生
H4	82	47	- 6	- 25	△	約 5000 枚で発生
H5	83	92	+ 8	- 64	△	発生せず

[0125] the developer which contains the toner particle (a toner T1 - T four) of this invention obtained from the pigment content polymer particle of this invention from the result of a table 3 — a spectrum — a reflection property and a spectrum — it turns out that it is possible to excel in all the engine performance of a transparency property, lightfastness, fadeproof, a development sleeve, and fixing roller contamination, and to obtain the stable

yellow image.

[0126] Using the pigment content polymer particle obtained by example 4-A example 1-A, as it was shown below, the immunological diagnostic reagent particle was prepared.

[0127] After it put in the pigment content polymer particle obtained by example 1-A in the cellulose dialysis back of a cut off molecular weight 1000 and pure water performed dialysis for 24 hours, condensed until solid content concentration became 5% using the ultrafiltration equipment, and added the buffer and the sodium chloride to this, 0.1M and PBS (phosphate buffer) were made to suspend, and dispersion liquid were prepared.

[0128] The anti-alpha-fetoprotein antibody (IgG fractionation) was added to the obtained dispersion liquid, and physical adsorption was performed at 4 degrees C for 24 hours.

[0129] This was diluted with 0.1M and PBS (pH=7.2), and was set to immunity diagnostic reagent 1 for AFP (2-fetoprotein: protein used as marker of liver cancer) A so that polymer solid content might become 0.2% of the weight.

[0130] MI was produced in a 1000mg [ /ml ] dilution sequence, 500mg [ ml ] / , 250mg [ ml ] / , 125mg [ ml ] / , 62.5mg [ ml ] / , 31.25mg [ ml ] / , 15.63mg [ ml ] / , and 7.81mg /by using refined 1000mg [ /ml ] solution of Homo sapiens alpha fetoprotein (product made from DAKO) (AFP) as a mother liquor. After isolating preparatively 25micro liter of the above-mentioned alpha-fetoprotein solutions, and one A25micro liter of immunity diagnostic reagents for AFP and mixing in a microplate, it put for 1 hour and the condensation image was observed. The same test liquid was measured according to the conventional method, using "cello DIA AFPmono" (FUJIREBIO make) as contrast: A result is shown in the after-mentioned table 4.

[0131] Except having used the pigment content polymer particle obtained by example 4-B example 1-B, immunity diagnostic reagent 2A for AFP was prepared like example 4-A, and the assessment was performed like example 4-A. A result is shown in the after-mentioned table 4.

[0132] Except having used the pigment content polymer particle obtained by example 4-C example 2-A, immunity diagnostic reagent 3A for AFP was prepared like example 4-A, and the assessment was performed like example 4-A. A result is shown in the after-mentioned table 4.

[0133] Except having used the pigment content polymer particle obtained by example 4-D example 2-B, immunity diagnostic reagent 4A for AFP was prepared like example 4-A, and the assessment was performed like example 4-A. A result is shown in the after-mentioned table 4.

[0134]

[A table.4]

AFP用免疫 診断試薬	使用した顔料含有 重合体	A F P ( m g / m l )							
		1000	500	250	125	62.5	31.25	15.63	7.81
1A	実施例 1 - A	+	+	+	+	+	+	+	-
2A	実施例 1 - B	+	+	+	+	+	+	+	-
3A	実施例 2 - A	+	+	+	+	+	+	+	-
4A	実施例 2 - B	+	+	+	+	+	+	+	-
対照検液「セロディア AFP mono」		±	+	+	+	+	+	+	-

table 4 color-photography sensitive material — although both the minimums of discernment sensibility were 15.63mg/ml and a condensation image was not able to observe clearly cello DIA AFPmono of immunity diagnostic reagent 4A for immunity diagnostic reagent 1 A-AFP of this invention for AFP, and a comparison by comparative cello DIA AFPmono when the concentration of AFP was high in ml and 1000mg /so that clearly, it turns out that a condensation image can observe the thing of this invention clearly, and it does not have such a fault.

[0135] Thus, although the phenomenon in which an antigen-antibody reaction stops being able to progress easily in the field in which an antigen exists superfluously is called the prozone phenomenon, and there is much antigen (in this case, AFP) when it becomes such, it judges with antigen low concentration, carries out, becomes truly, and becomes a problem as a diagnostic reagent.

[0136]

[Effect of the Invention] The polymer particle containing the yellow pigment which has the structure shown by the formula (I) of this invention or (II) has the good dispersibility to the resin of a yellow pigment, it is a diameter of a granule and the narrow thing of particle size distribution can be obtained easily. Since the yellow pigment is distributing well to resin when it uses as a raw material of the toner for electrophotography, a part light reflex property and a part light transmission property are good, the color mixture nature at the time of a color pile and the color enhancement of a projection image are excellent, and, moreover, endurance, such as lightfastness and fadeproof, is also excellent. Moreover, when it uses as immunological diagnostic trial medicinal support, the outstanding immunological diagnostic reagent can be obtained.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the block diagram of the anchorage device used for assessment of this invention.

[Description of Notations]

A Fixing roller

B Sticking-by-pressure roller

1 1' Heater lamp

2 2' Hollow aluminum roller

3 Rubber Layer

4 Rubber Layer

5 Cleaning Roller

---

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

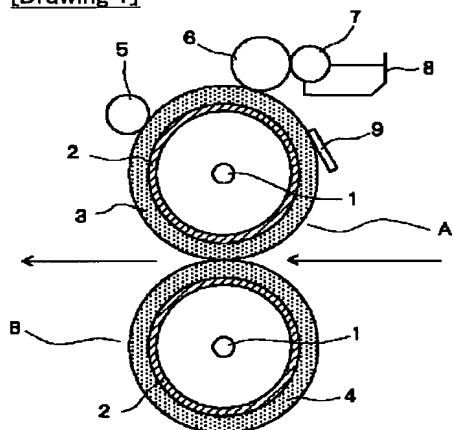
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-59715

(43)公開日 平成8年(1996)3月5日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/44	M C R			
2/22	M B L			
C 0 9 B 69/10	A			
G 0 1 N 33/545	B			

G 0 3 G 9/ 08 3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-223954

(22)出願日 平成6年(1994)8月26日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 菊地 智江

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

(72)発明者 神山 幹夫

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

(72)発明者 林 健司

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

(74)代理人 弁理士 岩間 芳雄

(54)【発明の名称】 顔料含有重合体粒子およびその製造方法

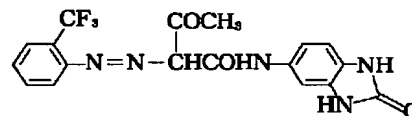
(57)【要約】

【目的】 小粒径で優れた分光反射特性を有し、耐光性、耐退色性に優れたイエロー顔料含有重合体粒子及びその製造方法、優れた特性を有する電子写真用イエロートナー及び免疫学的診断試薬用担体を提供すること。

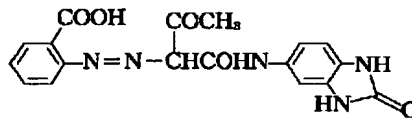
【構成】 下記式 (I) 又は (II) のイエロー有機顔料粒子を含有する重合体粒子であって、重合体がイエロー有機顔料粒子が臨界ミセル形成濃度 (CMC) 未満の濃度で存在する界面活性剤の存在下で分散された水系内において、式①  $0.001 \leq a \leq 0.03$  式②  $0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$  [式中、aは、重合開始剤の濃度 (モル/リットル)、bは、単量体成分の濃度 (モル/リットル) を表す。] の条件を満たす重合開始剤及び単量体成分の存在下で、疎水性モノマーを含む単量体成分を重合し得られたものであるイエロー顔料含有重合体粒子。

【化1】

式 (I)



式 (II)



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (I) 又は (II) で示される構造を有するイエロー有機顔料粒子を含有する重合体粒子であって、重合体が、該イエロー有機顔料粒子が臨界ミセル形成濃度 (CMC) 未満の濃度で存在する界面活性剤の存在下で分散された水系内において、

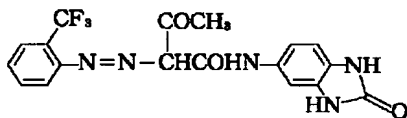
$$\text{式① } 0.001 \leq a \leq 0.03$$

$$\text{式② } 0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$$

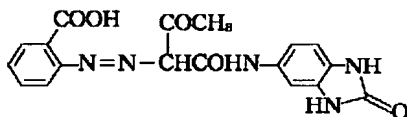
〔式中、a は、重合工程において用いる重合開始剤の濃度 (モル/リットル) を表し、b は、単量体成分の濃度 (モル/リットル) を表す。〕で示される条件を満たす重合開始剤及び単量体成分の存在下で、疎水性モノマーを含む単量体成分を重合することにより得られたものであることを特徴とするイエロー顔料含有重合体粒子。

## 【化 1】

式 (I)



式 (II)



【請求項 2】 水系内において分散されたイエロー有機顔料粒子が、一次粒子径の 10 倍以下の粒径を有する凝集粒子であることを特徴とする請求項 1 に記載のイエロー顔料含有重合体粒子。

【請求項 3】 単量体成分が、親水性モノマーの割合が 0.1~15 重量%である疎水性モノマーと親水性モノマーとを含むものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のイエロー顔料含有重合体粒子。

【請求項 4】 単量体成分を構成する親水性モノマーが、カルボキシル基含有モノマー、スルホン基含有モノマー、リン酸基含有モノマー、水酸基含有モノマー、第 1 級アミン含有モノマー、第 2 級アミン含有モノマー、第 3 級アミン含有モノマーおよび第 4 級アンモニウム塩含有モノマーよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種のモノマーであることを特徴とする請求項 1~3 のいずれかに記載のイエロー顔料含有重合体粒子。

【請求項 5】 臨界ミセル形成濃度 (CMC) 以上の界面活性剤の存在下で、下記式 (I) 又は (II) で示される構造を有するイエロー有機顔料粒子を分散させて顔料分散液を調製する工程、該顔料分散液を希釈し、該イエロー有機顔料粒子が臨界ミセル形成濃度 (CMC) 未満の濃度で存在する界面活性剤の存在下で分散された水系内において、

$$\text{式① } 0.001 \leq a \leq 0.03$$

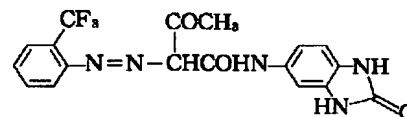
2

$$\text{式② } 0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$$

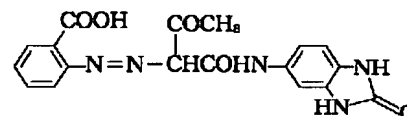
〔式中、a は、重合工程において用いる重合開始剤の濃度 (モル/リットル) を表し、b は、単量体成分の濃度 (モル/リットル) を表す。〕で示される条件を満たす重合開始剤及び単量体成分の存在下で、疎水性モノマーを含む単量体成分を重合する工程からなることを特徴とするイエロー顔料含有重合体粒子の製造方法。

## 【化 2】

式 (I)



式 (II)



20 【請求項 6】 水系内において分散されたイエロー有機顔料粒子が、一次粒子径の 10 倍以下の粒径を有する凝集粒子であることを特徴とする請求項 5 に記載のイエロー顔料含有重合体粒子の製造方法。

【請求項 7】 単量体成分が、親水性モノマーの割合が 0.1~15 重量%である疎水性モノマーと親水性モノマーとを含むものであることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のイエロー顔料含有重合体粒子の製造方法。

30 【請求項 8】 単量体成分を構成する親水性モノマーが、カルボキシル基含有モノマー、スルホン基含有モノマー、リン酸基含有モノマー、水酸基含有モノマー、第 1 級アミン含有モノマー、第 2 級アミン含有モノマー、第 3 級アミン含有モノマーおよび第 4 級アンモニウム塩含有モノマーよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種のモノマーであることを特徴とする請求項 5~7 のいずれかに記載のイエロー顔料含有重合体粒子の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1~4 の何れかに記載のイエロー顔料含有重合体粒子を会合、融着させて得られた粒子からなることを特徴とする電子写真用トナー。

40 【請求項 10】 請求項 1~4 の何れかに記載のイエロー顔料含有重合体粒子よりなることを特徴とする免疫学的診断試薬用担体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、イエロー顔料含有重合体粒子およびその製造方法、電子写真用イエロートナー並びに免疫学的診断試薬用担体に関する。

## 【0002】

【発明の背景】 例えば、電子写真用トナーを構成するトナー粒子や免疫学的診断試薬用担体などとして、樹脂 (重合体) と着色剤とが複合化されてなる着色剤含有重

合体粒子が用いられている。

【0003】電子写真用トナーを構成するトナー粒子や免疫学的診断試薬担体のような用途に利用される着色剤含有重合体粒子は、その粒径ができるだけ小さいものであることが好ましく、0.5 μm程度の粒径を有する小粒径の着色剤含有重合体粒子の提供が望まれている。

【0004】電子写真用トナーの分野に於いては、小粒径の着色剤含有重合体粒子を会合させてトナー粒子を製造すれば、当該トナー粒子は、いわゆる混練粉碎法等によって製造されたトナー粒子に比べて小粒径でかつ粒度分布の狭いトナーの製造、顔料の分散向上、あるいは形状制御等の観点で優れたものとなることが期待される。

【0005】また、免疫学的診断薬用担体等の分野においては、着色剤含有重合体粒子の小粒径化によって、凝集速度が大きくて感度の高い免疫学的診断試薬が得られることが期待される。

【0006】そこで、本発明者らは、顔料粒子を着色剤とする顔料含有重合体粒子の小粒径化を以下の方法で行った。

①臨界ミセル形成濃度（CMC）以上の界面活性剤の存在下で、顔料粒子を水系に分散させ顔料分散液を調整する。

②得られた顔料分散液を、臨界ミセル形成濃度（CMC）未満に希釈した水系において、少なくとも1種類以上の重合性単量体を添加し、水系析出重合を行い顔料含有重合体粒子を得る。

【0007】しかしながら、顔料を水系に分散することが容易ではなく、特に、顔料がイエロー顔料である場合には、小粒径化がかなり困難であるため、小粒径のイエロー顔料含有重合体粒子の製造は難しかった。

【0008】また、電子写真用トナーとして用いられるイエロー顔料は、色再現性の向上のため、優れた分光反射特性を有することが要求されている。また、色重ね時の混色性やOHPでの投影像の発色を満足するために良好な分光透過特性を示すことが必要であり、さらに、画像が長期にわたり安定した発色を有するために耐光性、耐退色性に優れていることが必要である。

【0009】

【発明の目的】従って、本発明の第1の目的は、小粒径のイエロー顔料含有重合体粒子を提供することにある。

【0010】本発明の第2の目的は、優れた分光反射特性を有し、耐光性、耐退色性に優れているイエロー顔料含有重合体粒子を提供することにある。

【0011】本発明の第3の目的は、優れた特性を有する電子写真用イエロートナーを提供することにある。

【0012】本発明の第4の目的は、優れた特性を有する免疫学的診断試薬用担体を提供することにある。

【0013】

【発明の構成】上記本発明の目的は、

(1) 下記式（I）又は（II）で示される構造を有する

イエロー有機顔料粒子を含有する重合体粒子であって、重合体が、該イエロー有機顔料粒子が臨界ミセル形成濃度（CMC）未満の濃度で存在する界面活性剤の存在下で分散された水系内において、

式①  $0.001 \leq a \leq 0.03$

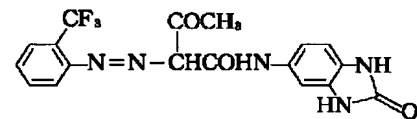
式②  $0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$

〔式中、aは、重合工程において用いる重合開始剤の濃度（モル／リットル）を表し、bは、単量体成分の濃度（モル／リットル）を表す。〕で示される条件を満たす重合開始剤及び単量体成分の存在下で、疎水性モノマーを含む単量体成分を重合することにより得られたものであることを特徴とするイエロー顔料含有重合体粒子。

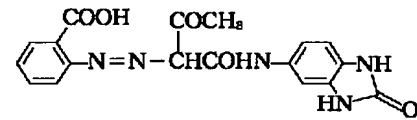
【0014】

【化3】

式（I）



式（II）



(2) 水系内において分散されたイエロー有機顔料粒子が、一次粒子径の10倍以下の粒径を有する凝集粒子であることを特徴とする上記（1）に記載のイエロー顔料含有重合体粒子。

(3) 単量体成分が、親水性モノマーの割合が0.1～15重量%である疎水性モノマーと親水性モノマーとを含むものであることを特徴とする上記（1）または

(2)に記載のイエロー顔料含有重合体粒子。

(4) 単量体成分を構成する親水性モノマーが、カルボキシル基含有モノマー、スルホン基含有モノマー、リン酸基含有モノマー、水酸基含有モノマー、第1級アミン含有モノマー、第2級アミン含有モノマー、第3級アミン含有モノマーおよび第4級アンモニウム塩含有モノマーよりなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマーであることを特徴とする上記（1）～（3）のいずれかに記載のイエロー顔料含有重合体粒子。

(5) 臨界ミセル形成濃度（CMC）以上の界面活性剤の存在下で、下記式（I）又は（II）で示される構造を有するイエロー有機顔料粒子を分散させて顔料分散液を調製する工程、該顔料分散液を希釈し、該イエロー有機顔料粒子が臨界ミセル形成濃度（CMC）未満の濃度で存在する界面活性剤の存在下で分散された水系内において、

式①  $0.001 \leq a \leq 0.03$

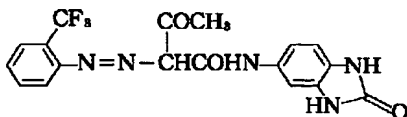
式②  $0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$

〔式中、aは、重合工程において用いる重合開始剤の濃度（モル／リットル）を表し、bは、単量体成分の濃度（モル／リットル）を表す。〕で示される条件を満たす重合開始剤及び単量体成分の存在下で、疎水性モノマーを含む単量体成分を重合する工程からなることを特徴とするイエロー顔料含有重合体粒子の製造方法。

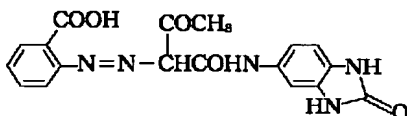
【0015】

【化4】

式（I）



式（II）



（6）水系内において分散されたイエロー有機顔料粒子が、一次粒子径の10倍以下の粒径を有する凝集粒子であることを特徴とする上記（5）に記載のイエロー顔料含有重合体粒子の製造方法。

（7）単量体成分が、親水性モノマーの割合が0.1～15重量％である疎水性モノマーと親水性モノマーとを含むものであることを特徴とする上記（5）または

（6）に記載のイエロー顔料含有重合体粒子の製造方法。

（8）単量体成分を構成する親水性モノマーが、カルボキシル基含有モノマー、スルホン基含有モノマー、リン酸基含有モノマー、水酸基含有モノマー、第1級アミン含有モノマー、第2級アミン含有モノマー、第3級アミン含有モノマーおよび第4級アンモニウム塩含有モノマーよりなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマーであることを特徴とする上記（5）～（7）のいずれかに記載のイエロー顔料含有重合体粒子の製造方法。

（9）上記（1）～（4）の何れかに記載のイエロー顔料含有重合体粒子を会合、融着させて得られた粒子からなることを特徴とする電子写真用トナー。

（10）上記（1）～（4）の何れかに記載のイエロー顔料含有重合体粒子よりなることを特徴とする免疫学的診断試薬用担体。

によって達成される。

【0016】以下、本発明について詳細に説明する。

【0017】本発明の記式（I）で示される構造を有するイエロー有機顔料粒子及び式（II）で示される構造を有するイエロー有機顔料粒子は、例えば、KET YELLOW 402（DIC製）、KET YELLOW 416（DIC製）として市販されており本発明においては、これら市販のイエロー有機顔料を使用すること

ができる。

【0018】次に、本発明において用いられる単量体成分について説明する。

【0019】本発明においては単量体成分には、疎水性モノマーが用いられる。

【0020】単量体成分を構成するこれら疎水性モノマーとしては、特に限定されるものではなく従来公知のモノマーを用いることができる。

【0021】具体的には、モノビニル芳香族系、（メタ）アクリル酸エステル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、モノオレフィン系、ジオレフィン系、ハロゲン化オレフィン系、ポリビニル系などのラジカル重合性モノマーを好ましく用いることができる。

【0022】本発明で用いられるビニル芳香族系モノマーとしては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレンなどのスチレン系モノマーおよびその誘導体が挙げられる。

【0023】（メタ）アクリル酸エステル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、β-ヒドロキシアクリル酸エチル、γ-アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどが挙げられる。

【0024】ビニルエステル系モノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルなどが挙げられる。

【0025】ビニルエーテル系モノマーとしては、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0026】モノオレフィン系モノマーとしては、例えば、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。

【0027】ジオレフィン系モノマーとしては、例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどが挙げられる。

【0028】これらの疎水性モノマーは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0029】また、本発明においては、単量体成分とし

て、上記疎水性モノマーと共に親水性モノマーを用いることができる。用いることができる親水性モノマーは特に限定されるものではないが、例えば、カルボキシル基含有モノマー、スルホン基含有モノマー、リン酸基含有モノマー、水酸基含有モノマー、第1級アミン含有モノマー、第2級アミン含有モノマー、第3級アミン含有モノマー、第4級アンモニウム塩含有モノマーなどであって、得られる重合体の側鎖に極性基を導入しうるモノマーを好ましく用いることができる。

【0030】本発明で用いられるカルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステルなどが挙げられる。

【0031】スルホン基含有モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミドプロピルスルホン酸などが挙げられる。

【0032】リン酸基含有モノマーとしては、例えば、 $\alpha$ -フェニルビニルホスホン酸などが挙げられる。

【0033】水酸基含有モノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートなどが挙げられる。

【0034】アミン系及び第4級アンモニウム塩系のモノマーとしては、例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩などが挙げられる。

【0035】これらの親水性モノマーは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0036】単量体成分に、疎水性モノマーと共に親水性モノマーを用いることにより、重合時における重合速度が大きくなり、また、重合体の分子量制御が容易となる。さらに、重合体中に極性基が導入される結果、電子写真用トナーとして用いる場合において、荷電制御剤などを添加しなくても帯電性の制御を図ることができる。

【0037】単量体成分中に親水性モノマーを含有させる場合、親水性モノマーを、0.1~15重量%含有させることが好ましく、更に好ましくは0.5~12重量%である。親水性モノマーの含有量が0.1重量%未満では、親水性モノマーを用いた上記の効果を十分に達成することができず、一方、含有量が15重量%を超えると、親水性モノマーのみの重合が進行し、ホモポリマーが形成されるので好ましくない。

【0038】また、本発明においては、単量体成分として、架橋性モノマーを存在させることができる。

【0039】これら架橋性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエー

テル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0040】単量体成分に架橋性モノマーを含有させることにより、強度などの特性を向上させることができる。

【0041】次に、本発明においてイエロー有機顔料粒子の分散に用いられる界面活性剤について説明する。

【0042】本発明で用いられる界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3,3-ジスルホンジフェニル尿素、4,4-ジアゾービス- $\alpha$ -ミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン- $\alpha$ -ゾー-ジメチルアニリン、2,2,5,5-テトラメチルトリフェニルメタン-4,4-ジアゾービス- $\beta$ -ナフトール-6-スルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸塩；テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウムなどの硫酸エステル塩；オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムなどの脂肪酸塩などを挙げることもできる。

【0043】本発明の下記式(I)又は(II)で示される構造を有するイエロー有機顔料粒子を含有する重合体粒子であって、重合体が、該イエロー有機顔料粒子が臨界ミセル形成濃度(CMC)未満の濃度で存在する界面活性剤の存在下で分散された水系内において、

$$\text{式① } 0.001 \leq a \leq 0.03$$

$$\text{式② } 0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$$

〔式中、aは、重合工程において用いる重合開始剤の濃度(モル/リットル)を表し、bは、単量体成分の濃度(モル/リットル)を表す。〕で示される条件を満たす重合開始剤及び単量体成分の存在下で、疎水性モノマーを含む単量体成分を重合することにより得られたイエロー顔料含有重合体粒子(以下、本発明の顔料含有重合体粒子という。)は、臨界ミセル形成濃度(CMC)以上の界面活性剤の存在下で、下記式(I)又は(II)で示される構造を有するイエロー有機顔料粒子を分散させて顔料分散液を調製する工程、該顔料分散液を希釈し、該イエロー有機顔料粒子が臨界ミセル形成濃度(CMC)未満の濃度で存在する界面活性剤の存在下で分散された水系内において、

$$\text{式① } 0.001 \leq a \leq 0.03$$

$$\text{式② } 0.004 \leq (a/b) \leq 0.10$$

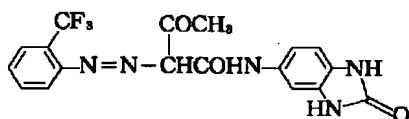
〔式中、aは、重合工程において用いる重合開始剤の濃度(モル/リットル)を表し、bは、単量体成分の濃度(モル/リットル)を表す。〕で示される条件を満たす重合開始剤及び単量体成分の存在下で、疎水性モノマー

を含む単量体成分を重合する工程によって製造することができる。

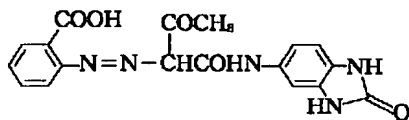
【0044】

【化5】

式(I)



式(II)



〈本発明の顔料含有重合体粒子の製造方法〉本発明の顔料含有重合体粒子は、顔料分散時および水系析出重合反応時のそれぞれにおいて、水系内に存在する界面活性剤の濃度を制御しながら製造される。

(1) 顔料分散工程

臨界ミセル形成濃度(CMC)以上の界面活性剤の存在下で、顔料粒子を水系中に分散させて顔料分散液を調製する。

【0045】ここに、分散方法としては、サンドグライNDER等による機械的攪拌処理、超音波等による音波処理、マントンゴーリン等による加圧分散処理などを挙げることができる。又分散時の温度は少なくとも室温以下に抑えることが好ましい。

【0046】顔料粒子は、一次粒子レベルまで分散させることは困難であるため、通常は、一次粒子が凝集してなる凝集粒子の状態では水系中に分散される。

【0047】分散されている顔料粒子の粒径としては、一次粒子径の10倍以下であることが好ましく、更に好ましくは8倍以下である。

【0048】顔料粒子の粒径が過大である場合には、目的とする小粒径の顔料含有重合体粒子を製造することができなくなり、また、粒径の大きい顔料粒子が反応系外に移行して、顔料と重合体との複合化を十分に達成することができない。

【0049】顔料分散工程において、水系内に存在する界面活性剤の濃度は、臨界ミセル形成濃度(CMC)以上であることが必要である。

【0050】界面活性剤の濃度が臨界ミセル形成濃度(CMC)以上であることによって初めて、0.05~1μm程度の顔料粒子の分散が好適に行われる。

【0051】界面活性剤の臨界ミセル形成濃度(CMC)は常法に従い測定することが可能である。例えば、光散乱法、蒸気圧降下法、表面張力法、色素滴定法、屈折率法、伝導度法等により求めることができる。これら測定法は、「改訂三版 油脂化学便覧」(編者 日本油

化学協会、1990年、九善(株)発行、東京)に記述されている。本発明において、臨界ミセル形成濃度(CMC)は、重合体水性分散液に添加したときの室温における濃度を基準としている。また、界面活性剤の臨界ミセル形成濃度(CMC)は温度、共存イオン、共存有機溶媒等によって異なることが知られているが、本発明においては、添加される水性分散系を基準にして求めた値である。

(2) 希釈工程

10 顔料分散工程によって調製された顔料分散液を、界面活性剤の濃度が臨界ミセル形成濃度(CMC)未満となるまで希釈して希釈分散液を調製する。

(3) 重合工程

希釈工程によって調製された希釈分散液に、単量体成分と重合開始剤とを添加して水系析出重合を行う。

【0052】水系析出重合反応を開始するために用いる重合開始剤としては、水溶性のラジカル重合開始剤、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸およびその塩、2,2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)塩等のアゾ系化合物；パーオキサイド化合物などを好適に用いることができる。また、上記の重合開始剤と還元剤と組み合わせ、重合活性の大きいレドックス系の重合開始剤として用いてもよい。レドックス系の重合開始剤を用いることにより、低温下での重合反応が可能となり、更に重合時間の短縮が期待できる。

【0053】水系析出重合の反応系における重合開始剤の濃度は、0.001~0.03モル/リットルとすることが必要であり、好ましくは0.003~0.025モル/リットルである。

【0054】また、重合開始剤の濃度をa(モル/リットル)、単量体成分の濃度をb(モル/リットル)とすると、 $a/b$ の値が0.004~0.10の範囲にあることが必要である。

【0055】重合開始剤の濃度がこれよりも少ないと、ラジカル生成量が少ないため、重合反応が完了せず単量体成分が残存する。一方、重合開始剤の濃度が過大である場合には、ソープフリー重合が起こり、顔料を含有しない重合体が生成し、重合体と有機顔料との相分離が起こるので好ましくない。

【0056】重合反応温度としては、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択してもよいが、通常は50~80℃の範囲とされる。また、常温開始の重合開始剤、例えば、過酸化水素とアスコルビン酸などの還元剤とを組み合わせる重合開始剤を用いることにより、常温下において重合反応させることもできる。

【0057】既述したように、本発明においては、界面活性剤の濃度が臨界ミセル形成濃度(CMC)未満となる状態下で水系析出重合反応を行わせる点に特徴を有し

ている。

【0058】本発明の顔料含有重合体粒子は、小さい粒径を持ち、各種の優れた性質を有することから、各種材料の素材として用いることができる。特に、本発明の顔料含有重合体粒子を用いて得られた電子写真用トナー、免疫学的診断試薬用担体は優れた性質を有している。

【0059】以下に、本発明の顔料含有重合体粒子を用いて得られた電子写真用トナーおよび免疫学的診断試薬用担体について説明する。

#### (1) 電子写真用トナー

本発明の顔料含有重合体粒子を複数個会合、融着させることにより、電子写真用のトナー粒子とすることができる。このようにして得られたトナー粒子は、電子写真用現像剤を構成する材料として優れた諸特性を有するものであり、特に、その粒径分布をシャープにすることができ、しかも、粒径分布の経時的変化も小さくて耐久性に優れている。

【0060】本発明の顔料含有重合体粒子をトナー粒子とする場合、電子写真用トナーとして必要な種々の内添剤および外添剤を添加してもよい。

【0061】トナー粒子に添加される内添剤としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、酸化処理されたポリエチレン、酸化処理されたポリプロピレン、酸変性処理されたポリエチレン、酸変性処理されたポリプロピレンなどの定着性向上剤；ニグロシン系電子供与性染料、ナフテン酸金属塩、高級脂肪酸金属塩、アルコキシ化アミン、第4級アンモニウム塩、アルキルアミド、金属錯体、フッ素処理活性剤などのプラス帯電性の荷電制御剤；電子受容性有機錯体、塩素化パラフィン、塩素化ポリエステル、銅フタロシアニンのスルホニルアミンなどのマイナス帯電性の荷電制御剤などを挙げることができる。これらの内添剤は、単量体成分中に必要量添加することによって、トナー粒子中に導入することができる。

【0062】また、トナー粒子に添加される外添剤としては、疎水性シリカ、酸化チタン、アルミナ並びにこれらの硫化物および窒化物、炭化ケイ素などの無機微粉末からなる流動化剤；ポリフッ化ビニリデン粉末、ポリスチレン粉末、ポリメチルメタクリレート粉末およびポリエチレン微粒子などからなる帯電制御剤；脂肪酸金属塩粉末などからなる滑剤などを挙げることができる。

#### (2) 免疫学的診断試薬用担体

本発明の顔料含有重合体粒子は、その粒径が小さくかつ均一であること、挟雑物によって粒子表面が汚染されていないことなどから、免疫学的診断試薬用担体として好適である。

【0063】本発明の顔料含有重合体粒子を免疫学的診断試薬用担体として用いる場合には、当該粒子の表面に免疫学的に活性な物質（例えば、抗原、抗体またはレセプタ）を固定する必要がある。

【0064】免疫学的に活性な物質の固定方法には、物理吸着法および化学固定化法が知られている。

【0065】物理吸着法は、免疫学的に活性な物質を疎水性表面に物理的に吸着させて固定する方法であり、顔料含有重合体粒子の製造に際して、例えば、スチレンおよびその誘導体、（メタ）アクリル酸エステルなどを単量体成分として用いることにより、免疫学的に活性な部位〔例えば、（Fab）'〕が吸着しない形で固定化することができる。また、IgGを抗体として用いる場合、Fcフラグメントを消化した（Fab'）<sup>2</sup>またはFab'を用いることもできる。

【0066】化学的固定化法は、例えば、カルボキシル基、アミノ基、チオール基などを含有する官能基含有モノマーを単量体成分として用い、得られた重合体粒子に、公知の二官能性試薬を用いて免疫学的に活性な物質を反応させて固定化する方法であり、顔料含有重合体粒子の製造に際して、前記官能基含有モノマーを単量体成分の一部として用いることにより固定化することができる。ここに、単量体成分中における官能基含有モノマーの含有割合としては、0.1～15重量%であることが好ましい。

【0067】抗体としては、ポリクローナル抗体、モノクローナル抗体を用いることができるが、凝集試験または凝集阻止試験を行う場合にあっては、ポリクローナル抗体を用いることが好ましい。モノクローナル抗体を用いる場合は、抗原に対する結合部位の異なる数種の抗体を混合して用いることが好ましい。

#### 【0068】

【実施例】以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0069】なお、顔料分散液中に分散されている顔料粒子の粒径、得られた顔料含有重合体粒子の粒径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子（株）製）を用いて測定した。

#### 【0070】実施例1-A

〈顔料分散液の調製〉C. I. ピグメントイエロー154（DIC製；KET YELLOW 402）〔式（I）で示される構造を有する化合物〕（一次粒子径100nm）6.5g、ドデシル硫酸ナトリウム〔CMC=8.1×10<sup>-3</sup>モル/リットル〕1.38g及び脱気イオン交換水200ミリリットルを混和した後、加圧型分散器を用いて有機顔料を分散させ顔料分散液（界面活性剤濃度=2.4×10<sup>-2</sup>モル）を調製した。

【0071】顔料分散液中に分散されている有機顔料粒子は、体積平均粒径d<sub>50</sub>が0.38μm、粒度分布値が0.27であった。

【0072】〈顔料含有重合体粒子の製造〉温度センサ、窒素導入管および攪拌装置（ディスクタービン型攪拌羽根付き）を装着してなる内容積500ミリリットル



の円筒型セパラブルフラスコ内に、上記調製方法で調製した顔料分散液 50 ミリリットル、脱気イオン交換水 250 ミリリットル及びスチレン（疎水性モノマー）31.2 g（0.3 モル）を仕込み（モノマー濃度＝1 モル／リットル、界面活性剤濃度＝ $4 \times 10^{-3}$  モル／リットル）、窒素雰囲気下において、300 rpm の攪拌速度で攪拌しながら加熱した。

【0073】反応系の温度が70℃に達したところで、重合開始剤として過硫酸カリウム0.87 g（重合開始剤濃度0.01 モル／リットル）を添加して重合を開始した。重合反応を7時間におわたって行って本発明の顔料含有重合体粒子を得た。

【0074】得られた顔料含有重合体粒子を透過型顕微鏡（TEM）により観察したところ、有機顔料と重合体との複合化が達成されていることが認められた。

【0075】また、この顔料含有重合体粒子は、その体積平均粒径 $d_{50}$ が0.4  $\mu\text{m}$ 、粒度分布値が0.30であって、粒径が小さく単分散性に優れたものであった。

#### 【0076】実施例 1-B

実施例 1-A において、C. I. ピグメントイエロー 154 に代えて、C. I. ピグメントイエロー 151（DIC 製；KET YELLOW 416）〔式（II）で示される構造を有する化合物〕（一次粒子径 95 nm）を用いた以外は、実施例 1-A と同様にして顔料分散液を調製した。顔料分散液中に分散されている有機顔料粒子は、体積平均粒径 $d_{50}$ が0.30  $\mu\text{m}$ 、粒度分布値が0.23 であった。

【0077】次いで、顔料分散液を上記顔料分散液に代えた以外は実施例 1-A と同様にして本発明の顔料含有重合体粒子を得た。

【0078】得られた顔料含有重合体粒子を透過型顕微鏡（TEM）により観察したところ、有機顔料と重合体との複合化が達成されていることが認められた。

【0079】また、この顔料含有重合体粒子は、その体積平均粒径 $d_{50}$ が0.32  $\mu\text{m}$ 、粒度分布値が0.25 であって、粒径が小さく単分散性に優れたものであった。

#### 【0080】比較例 1-a

実施例 1-A において、顔料分散液の調製時におけるドデシル硫酸ナトリウムの使用量を3.50 g〔界面活性

剤濃度： $6.1 \times 10^{-2}$  モル／リットル〕と変更した以外は実施例 1-A と同様にして顔料含有重合体粒子の製造を試みたが、重合体と有機顔料粒子との相分離が生じて複合化することはできなかった。なお、顔料含有重合体粒子の製造時の界面活性剤濃度は $1.0 \times 10^{-2}$  モル／リットルであった。

#### 【0081】比較例 1-b

実施例 1-A において、顔料含有重合体粒子の製造時における過硫酸カリウムの添加量を3.24 g（重合開始剤濃度0.04 モル／リットル）と変更した以外は実施例 1-A と同様にして顔料含有重合体粒子の製造を試みたが、重合体と有機顔料粒子との相分離が生じて複合化することはできなかった。

#### 【0082】比較例 1-c

実施例 1-A において、顔料含有重合体粒子の製造時における過硫酸カリウムの添加量を0.06 g（重合開始剤濃度0.0008 モル／リットル）と変更した以外は実施例 1-A と同様にして顔料含有重合体粒子を試みたが、重合反応が完結せず、モノマーが残存していた。

#### 【0083】比較例 1-d

実施例 1-A において、顔料含有重合体粒子の製造時におけるスチレンの使用量を104 g〔重合開始剤濃度／単量体成分濃度＝0.003〕に変更した以外は実施例 1-A と同様にして顔料含有重合体粒子の製造を試みたが、重合反応が完結せず、モノマーが残存していた。

#### 【0084】比較例 1-e

実施例 1-A において、顔料含有重合体粒子の製造時におけるスチレンの使用量を2.1 g〔重合開始剤濃度／単量体成分濃度＝0.15〕に変更した以外は実施例 1-A と同様にして顔料含有重合体粒子の製造を試みたが、重合体と有機顔料粒子との相分離が生じて複合化することはできなかった。

【0085】上記の実施例 1-A、実施例 1-B および比較例 1-a～比較例 1-e における顔料分散液の調製及び顔料含有重合体粒子の製造の条件、顔料含有重合体粒子の平均粒径および粒度分布値を表 1 に示す。

【0086】尚、粒度分布値は標準偏差／平均粒径の値である。

#### 【0087】

【表 1】

	顔 料 分 散 液				重 合 反 応 系			顔料含有重合体粒子	
	C.I. ピグメント	顔料粒子粒径		界面活性剤	界面活性剤	重合開始剤	[重合開始剤] [単量体成分]	平均粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	粒度分布
		平均粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	粒度分布	濃度 〈希釈前〉 [モル/ℓ]	濃度 〈希釈後〉 [モル/ℓ]	濃度 [モル/ℓ]			
実施例 1-A	イエロー 154	0.38	0.27	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.01	0.4	0.30
実施例 1-B	イエロー 151	0.30	0.23	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.01	0.32	0.25
比較例 1-a	イエロー 154	0.38	0.27	$6.1 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.01	複合化せず	
比較例 1-b	イエロー 154	0.38	0.27	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.04	0.04	複合化せず	
比較例 1-c	イエロー 154	0.38	0.27	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.0008	0.0008	重合完結せず	
比較例 1-d	イエロー 154	0.38	0.27	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.003	重合完結せず	
比較例 1-e	イエロー 154	0.38	0.27	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.15	複合化せず	

## 【0088】実施例 2-A

実施例 1-A の顔料含有重合体粒子の製造時において、  
単量体成分として、スチレン 29.6 g (疎水性モノマ  
ー、0.28 モル) 及びメタクリル酸モノマー 1.6 g  
(親水性モノマー、0.02 モル) を用いた以外は実施  
例 1-A と同様にして本発明の顔料含有重合体粒子を得  
た。

【0089】得られた顔料含有重合体粒子を透過型顕微  
鏡 (TEM) により観察したところ、有機顔料と重合体  
との複合化が達成されていることが認められた。

【0090】また、この顔料含有重合体粒子は、その体  
積平均粒径  $d_{50}$  が 0.43  $\mu\text{m}$ 、粒度分布値が 0.29  
であって、粒径が小さく単分散性に優れたものであつ  
た。

## 【0091】実施例 2-B

実施例 2-A において、C. I. ピグメントイエロー 1  
54 に代えて、C. I. ピグメントイエロー 151 (D  
IC 製; KET YELLOW 416) [式 (II) で  
示される構造を有する化合物] (一次粒子径 95 nm) を  
用いた以外は、実施例 2-A と同様にして顔料分散液を  
調製した。

【0092】次いで、顔料分散液を上記顔料分散液に代  
えた以外は実施例 2-A と同様にして本発明の顔料含有  
重合体粒子を得た。

【0093】得られた顔料含有重合体粒子を透過型顕微  
鏡 (TEM) により観察したところ、有機顔料と重合体  
との複合化が達成されていることが認められた。

【0094】また、この顔料含有重合体粒子は、その体  
積平均粒径  $d_{50}$  が 0.36  $\mu\text{m}$ 、粒度分布値が 0.27  
であって、粒径が小さく単分散性に優れたものであつ  
た。

## 【0095】比較例 2-a

実施例 2-A において、顔料分散液の調製時における

デシル硫酸ナトリウムの使用量を 3.50 g [界面活性  
剤濃度:  $6.1 \times 10^{-2}$  モル/リットル] と変更した以  
外は実施例 2-A と同様にして顔料含有重合体粒子の製  
造を試みたが、重合体と有機顔料粒子との相分離が生じ  
て複合化することはできなかった。なお、顔料含有重合  
体粒子の製造時の界面活性剤濃度は  $1.0 \times 10^{-2}$  モル  
/リットルであった。

## 【0096】比較例 2-b

実施例 2-A において、顔料含有重合体粒子の製造時  
における過硫酸カリウムの添加量を 3.24 g (重合開始  
剤濃度 0.04 モル/リットル) と変更した以外は実施  
例 2-A と同様にして顔料含有重合体粒子の製造を試み  
たが、重合体と有機顔料粒子との相分離が生じて複合化  
することはできなかった。

## 【0097】比較例 2-c

実施例 2-A において、顔料含有重合体粒子の製造時  
における過硫酸カリウムの添加量を 0.06 g (重合開始  
剤濃度 0.0008 モル/リットル) と変更した以外は  
実施例 2-A と同様にして顔料含有重合体粒子の製造を  
試みたが、重合反応が完結せず、モノマーが残存してい  
た。

## 【0098】比較例 2-d

実施例 2-A において、顔料含有重合体粒子の製造時  
におけるスチレンの使用量を 104 g [重合開始剤濃度/  
単量体成分濃度 = 0.003] に変更した以外は実施例  
2-A と同様にして顔料含有重合体粒子の製造を試みた  
が、重合反応が完結せず、モノマーが残存していた。

## 【0099】比較例 2-e

実施例 2-A において、顔料含有重合体粒子の製造時  
における単量体成分の使用量を 2.1 g [重合開始剤濃度/  
単量体成分濃度 = 0.15] に変更した以外は実施例  
2-A と同様にして顔料含有重合体粒子の製造を試みた  
が、重合体と有機顔料粒子との相分離が生じて複合化す

ることはできなかった。

【0100】上記の実施例2-A、実施例2-Bおよび比較例2-a～比較例2-eにおける顔料分散液の調製及び顔料含有重合体粒子の製造の条件、顔料含有重合体\*

\*粒子の平均粒径および粒度分布値を表2に示す。

【0101】

【表2】

	顔 料 分 散 液				重 合 反 応 系			顔料含有重合体粒子	
	C.I. ピグメント	顔料粒子粒径		界面活性剤	界面活性剤	重合開始剤	[重合開始剤] [単量体成分]	平均粒径 [μm]	粒度分布
		平均粒径 [μm]	粒度分布	濃度 〈希釈前〉 [モル/ℓ]	濃度 〈希釈後〉 [モル/ℓ]	濃度 [モル/ℓ]			
実施例2-A	イエロー154	0.43	0.29	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.01	0.43	0.29
実施例2-B	イエロー151	0.36	0.27	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.01	0.36	0.27
比較例2-a	イエロー154	0.43	0.29	$6.1 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.01	複合化せず	
比較例2-b	イエロー154	0.43	0.29	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.04	0.04	複合化せず	
比較例2-c	イエロー154	0.43	0.29	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.0008	0.0008	重合完結せず	
比較例2-d	イエロー154	0.43	0.29	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.003	重合完結せず	
比較例2-e	イエロー154	0.43	0.29	$2.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0.01	0.15	複合化せず	

### 【0102】実施例3

《現像剤T1、T2の調製》

〈トナーの製造〉実施例1-A、実施例1-Bによって得られた顔料含有重合体粒子の分散液に対し、臨界凝集濃度以上の電解質を添加することで複数個を会合させ、さらに、水に無限溶解する有機溶媒により処理した後十号体量子のガラス転移温度の-5℃から+50℃の温度で加熱融着し、次いで、乾燥し、解砕してトナー粒子を製造した。

【0103】得られたトナー粒子（以下、トナー1A、トナー1Bという。）の各々100重量部に対し、疎水性シリカ微粒子「R-972」（日本アエロジル社製）を0.5重量部添加し、更に、疎水性酸化チタン微粒子「T-805」（日本アエロジル社製）を1.0重量部、ステアリン酸アルミニウム（滑剤）を0.2重量部添加した。ヘンシェルミキサーにて混合処理することによりイエロートナー粒子（以下、T1、T2という。）を製造した。

【0104】〈キャリアの製造〉体積平均粒径が45μmであるフェライトのコア粒子の表面に、コアに対して2.0重量%となるように、メタクリル酸メチルースチレン共重合体からなる樹脂被覆層を設け樹脂被覆キャリアを製造した。

【0105】〈現像剤の調製〉トナーT1、T2の各々と、上記樹脂被覆キャリアとを、トナー濃度が7重量%となる割合で混合して現像剤T1、T2を調製した。

【0106】《現像剤T3、T4の調製》実施例1-A、実施例1-Bによって得られた顔料含有重合体粒子に代え、実施例2-A、実施例2-Bによって得られた

顔料含有重合体粒子の各々を用いた以外は上記現像剤T1、T2の調製と同様にして現像剤T3、T4を調整した。

【0107】《現像剤H1の調製》顔料含有重合体粒子のイエロー顔料をC. I. ピグメントイエロー17（大日本インキ製；KET Yellow 403）に変更した以外は上記現像剤T1、T2の調製と同様にして現像剤H1を調整した。

30 【0108】《現像剤H2の調製》顔料含有重合体粒子のイエロー顔料をC. I. ピグメントイエロー12（大日本インキ製；KEY Yellow 406）に変更した以外は上記現像剤T1、T2の調製と同様にして現像剤H2を調整した。

【0109】《現像剤H3の調製》顔料含有重合体粒子のイエロー顔料をC. I. ピグメントイエロー174（Hoechst製；Permanent Yellow GR Y-80）に変更した以外は上記現像剤T1、T2の調製と同様にして現像剤H3を調整した。

【0110】《現像剤H4の調製》顔料含有重合体粒子のイエロー顔料をC. I. ピグメントイエロー74（三菱化成製；Dialight Brilliant Yellow 5GX）に変更した以外は上記現像剤T1、T2の調製と同様にして現像剤H4を調整した。

【0111】《現像剤H5の調製》顔料含有重合体粒子のイエロー顔料をC. I. ピグメントイエロー77（日本化薬製；Kayaset Yellow G）に変更した以外は上記現像剤T1、T2の調製と同様にして現像剤H5を調整した。

【0112】上記現像剤T1～現像剤T4及び現像剤H

ー 1 ～ 現像剤 H - 5 を使用して画像の出力を行い、下記の評価方法により、①分光反射特性、②分光透過特性、③耐光性、耐退色性、④現像スリーブ、定着ローラーの汚染について評価した。

【0113】なお、画像の出力には、定着装置を、図 1 に示す構成を有する定着装置に変更したコニカ製フルカラー複写機「Konica 9028」を使用した。

【0114】図 1 は変更した定着装置を示すものであって、図 1 において、A は定着ローラー、B は圧着ローラーを示す。定着ローラー A は、直径 60mm の中空アルミローラー 2 の表面に LTV ゴム層 3 が形成されており、中空アルミローラー 2 の中央にはヒーターランプ 1 (ハロゲンランプ、600W) が内蔵されている。また、圧着ローラー B は、直径 60mm の中空アルミローラー 2' の表面に HTV ゴム層 4 が形成されており、中空アルミローラー 2' の中央にはヒーターランプ 1' が内蔵されている。定着ローラー A と圧着ローラー B は互いに接触して配置されており、トナー像を形成した紙片等は、矢印方向に定着ローラー A - 圧着ローラー B 間を通り、定着される。

【0115】図 1 において、5 はクリーニングローラー、6 はオイル塗布ローラー、7 はオイル供給ローラー、8 はシリコンオイル貯槽、9 はオイル規制ブレードであり、図 1 に示すように配置されている。

【0116】定着は、上記図 1 に示される装置を使用し、定着ローラー、圧着ローラーの表面温度を共に 150℃とし、普通紙を定着する場合には、定着線速を 160mm/秒、OHP シートを定着する場合には、定着線速を 75mm/秒に設定した。

【0117】[評価方法]

#### ①分光反射特性の評価

普通紙上に形成された画像の分光反射率を、マクベス社製分光光度計「CE-700」にて測定し、波長 450nm での反射率  $[R_{450}(\%)]$  及び波長 650nm での反射率  $[R_{650}(\%)]$  の差  $\Delta R(\%)$   $[\Delta R(\%) = R_{650}(\%) - R_{450}(\%)]$  を求めた。この  $\Delta R(\%)$  が 75% 以上である場合、良好な分光反射特性を有していると判断できる。

【0118】②分光透過特性の評価  
OHP シート上に形成された画像の分光透過率を、マクベス社製分光光度計「CE-7000」にて測定し、波長 450nm での透過率  $[T_{450}(\%)]$  及び 650nm での透過率  $[T_{650}(\%)]$  の差  $\Delta T(\%)$   $[\Delta T(\%) = T_{650}(\%) - T_{450}(\%)]$  を求めた。この  $\Delta T(\%)$  が 80% 以上である場合、良好な分光透過特性を有していると判断できる。

#### ③耐光性、耐退色性の評価

普通紙上に形成された画像にカーボンアーク燈光を 24 時間照射し、照射前後の色度 ( $L^*a^*b^*$  表示における  $a^*b^*$  値) を測定し、照射前後での色度の変化 ( $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$ ) を下記の定義にて求めた。

【0120】 $\Delta a^* = a^* (\text{照射前}) - a^* (\text{照射後})$   
 $\Delta b^* = b^* (\text{照射前}) - b^* (\text{照射後})$

#### ④現像スリーブ、定着ローラーの汚染の評価

10, 000 枚複写した後において、現像スリーブの汚染状況を観察し、下記の 3 段階で評価した。

【0122】○：現像スリーブ及び攪拌ローラー等の汚染は見られない

△：現像スリーブ及び攪拌ローラー等に汚染が見られるが、現像剤に搬送量、帯電特性等に問題は生じていない

×：現像スリーブ及び攪拌ローラー等に汚染が見られ、現像剤の搬送量低下、帯電不良等が発生

【0123】又、定着ローラーの汚染によるホットオフセットの発生時期を調べた。得られた評価結果を表 3 に示す。

【0124】

【表 3】

21

22

現像剤	分光反射率 $\Delta R$ [%]	分光透過率 $\Delta T$ [%]	耐光性 $\Delta a^*$	耐退色性 $\Delta b^*$	各部の汚染	
					現像スリーブ	ホットオフセット
T1	80	86	-1	-4	○	発生せず
T2	82	95	0	-2	○	発生せず
T3	81	83	-2	-7	○	発生せず
T4	82	88	-1	-5	○	発生せず
H1	79	43	+3	-8	×	約 4000 枚で発生
H2	76	30	-2	-10	×	約 2000 枚で発生
H3	79	32	0	-9	×	約 3000 枚で発生
H4	82	47	-6	-25	△	約 5000 枚で発生
H5	83	92	+8	-64	△	発生せず

【0125】表3の結果から、本発明の顔料含有重合体粒子から得られた本発明のトナー粒子（トナーT1～T4）を含有する現像剤は、分光反射特性、分光透過特性、耐光性、耐退色性、現像スリーブ及び定着ローラー汚染の全ての性能に優れ、安定したイエロー画像を得ることが可能であることがわかる。

#### 【0126】実施例4-A

実施例1-Aで得られた顔料含有重合体粒子を用い、以下に示すようにして免疫学的診断試薬粒子を調製した。

【0127】分画分子量1000のセルロース透析パック内に、実施例1-Aで得られた顔料含有重合体粒子を入れ、純水で24時間透析を行った後、限外濾過装置を用いて固形分濃度が5%となるまで濃縮し、これに緩衝剤および塩化ナトリウムを加え、0.1M、PBS（リン酸塩緩衝液）に懸濁させて分散液を調製した。

【0128】得られた分散液に、抗 $\alpha$ -フェトプロテイン抗体（IgG分画）を加え、4℃で24時間物理吸着を行った。

【0129】これをポリマー固形分が0.2重量%になるように、0.1M、PBS（pH=7.2）で希釈し、AFP（ $\alpha$ -フェトプロテイン：肝臓癌のマーカーとなる蛋白質）用免疫診断試薬1Aとした。

【0130】精製したヒト $\alpha$ -フェトプロテイン（ダコ社製）（AFP）の1000mg/ミリリットル溶液を母液として、希釈系列1000mg/ミリリットル、500mg/ミリリットル、250mg/ミリリットル、125mg/

g/ミリリットル、62.5mg/ミリリットル、31.25mg/ミリリットル、15.63mg/ミリリットル、7.81mg/ミリリットルを作製した。上記 $\alpha$ -フェトプロテイン溶液25 $\mu$ リットルと、AFP用免疫診断試薬1A25 $\mu$ リットルとを分取し、マイクロプレート中で混和した後、1時間静置してその凝集像を観察した。対照として「セロディアAFPmono」（富士レビオ製）を用い、常法に従って同様の検液を測定した。結果を後記表4に示す。

#### 【0131】実施例4-B

実施例1-Bで得られた顔料含有重合体粒子を用いたこと以外は実施例4-Aと同様にしてAFP用免疫診断試薬2Aを調製し、実施例4-Aと同様にしてその評価を行った。結果を後記表4に示す。

#### 【0132】実施例4-C

実施例2-Aで得られた顔料含有重合体粒子を用いたこと以外は実施例4-Aと同様にしてAFP用免疫診断試薬3Aを調製し、実施例4-Aと同様にしてその評価を行った。結果を後記表4に示す。

#### 【0133】実施例4-D

実施例2-Bで得られた顔料含有重合体粒子を用いたこと以外は実施例4-Aと同様にしてAFP用免疫診断試薬4Aを調製し、実施例4-Aと同様にしてその評価を行った。結果を後記表4に示す。

#### 【0134】

【表4】

AFP用免疫 診断試薬	使用した顔料含有 重合体	AFP [mg/ml]							
		1000	500	250	125	62.5	31.25	15.63	7.81
1A	実施例 1-A	+	+	+	+	+	+	+	-
2A	実施例 1-B	+	+	+	+	+	+	+	-
3A	実施例 2-A	+	+	+	+	+	+	+	-
4A	実施例 2-B	+	+	+	+	+	+	+	-
対照検液「セロディア AFP mono」		±	+	+	+	+	+	+	-

表 4 カラー写真感光材料明らかなように、本発明の AFP 用免疫診断試薬 1A～AFP 用免疫診断試薬 4A と比較のセロディア AFP mono は共に、識別感度の下限は 15.63mg/ミリリットルであったが、AFP の濃度が 1000mg/ミリリットルと高い場合には、比較のセロディア AFP mono では凝集像が明瞭に観察できなかったが、本発明のものは、凝集像が明瞭に観察でき、このような欠点を持たないことがわかる。

【0135】このように抗原が過剰に存在する領域で抗原抗体反応が進みにくくなる現象をプロゾーン現象と称しているが、このようになると、抗原（この場合は AFP）が多いにも拘らず、抗原低濃度と判定してしまことになり診断試薬としては問題となる。

【0136】

【発明の効果】本発明の式（I）又は（II）で示される構造を有するイエロー顔料を含有する重合体粒子は、イエロー顔料の樹脂への分散性が良好であり、小粒径でかつ粒度分布の狭いものを容易に得ることができる。ま

た、電子写真用トナーの素材として用いた場合、イエロー顔料が樹脂へ良く分散しているため、分光反射特性や分光透過特性が良好で、色重ね時の混色性や投影像の発色性が優れ、しかも、耐光性、耐退色性など耐久性も優れている。また、免疫学的診断試薬用担体として用いた場合、優れた免疫学的診断試薬を得ることができる。

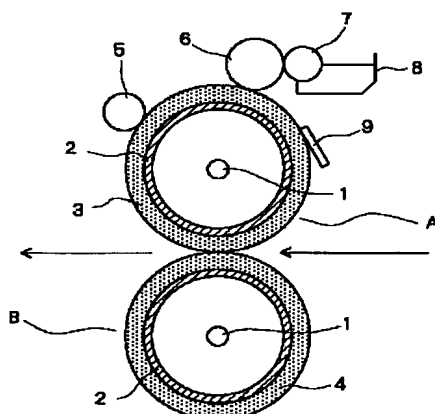
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の評価に使用する定着装置の構成図である。

【符号の説明】

- A 定着ローラー
- B 圧着ローラー
- 1、1' ヒーターランプ
- 2、2' 中空アルミローラー
- 3 ゴム層
- 4 ゴム層
- 5 クリーニングローラー

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/087

// C 0 7 D 235/26

B